



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Elektrické zvlákňování kopolymeru kaprolaktonu a kyseliny mléčné

Bakalářská práce

Studijní program:

Autor práce:

Vedoucí práce:

B0719A130001 Nanotechnologie

Vojtěch Homuta

doc. Ing. Eva Kuželová Košťáková, Ph.D.

Katedra chemie





Zadání bakalářské práce

Elektrické zvlákňování kopolymeru kaprolaktonu a kyseliny mléčné

Jméno a příjmení: **Vojtěch Homuta**
Osobní číslo: M19000117
Studijní program: B0719A130001 Nanotechnologie
Zadávající katedra: Katedra chemie
Akademický rok: **2021/2022**

Zásady pro vypracování:

1. Seznamte se s odbornou literaturou týkající se technologie elektrického zvlákňování.
2. Vypracujte literární rešerši týkající se elektrického zvlákňování kopolymeru kaprolaktonu a kyseliny mléčné (PLC).
3. Na základě literární rešerše zvolte vhodný typ kopolymeru PLC, vytvořte polymerní roztoky s různými rozpouštědlovými systémy a proveďte stejnosměrné elektrické zvlákňování.
4. Studujte vliv procesních podmínek (zejména okolní relativní vlhkosti) na výsledné nanovláknenné materiály zejména s využitím rastrovacího elektronového mikroskopu.
5. Diskutujte výsledky a vyvoďte závěry.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby dokumentace
30-40 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

1. Lin, Genevieve, Sin Nee Song, Yee Shan Wong, Lay Poh Tan, Kim Yeow Yong, Juliana Jasmen, a Jian Xiang Dong. Fabrication and Characterization of Electrospun Nano to Microfiber Made of Poly(L-Lactide-co- ϵ -Caprolactone). *Solid State Phenomena* 185 (únor 2012): 122–25, [cit. 2021-10-1]. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.185.122>.
2. Mikes, Petr, Jana Horakova, Ales Saman, Lucie Vejsadova, Paul Topham, Winita Punyodom, Manita Dumklang, a Vera Jencova. Comparison and Characterization of Different Polyester Nano/Micro Fibres for Use in Tissue Engineering Applications. *Journal of Industrial Textiles* 50, č. 6 (leden 2021): 870–90, [cit. 2021-10-1]. <https://doi.org/10.1177/1528083719848155>.
3. Thapsukhon, Boontharika, Napaphat Thadavirul, Pitt Supaphol, Puttitan Meepowpan, Robert Molloy, a Winita Punyodom. Effects of Copolymer Microstructure on the Properties of Electrospun Poly(L-Lactide-co- ϵ -Caprolactone) Absorbable Nerve Guide Tubes. *Journal of Applied Polymer Science*, červen 2013, 4357–4366, [cit. 2021-10-1]. <https://doi.org/10.1002/app.39675>.

Vedoucí práce:

doc. Ing. Eva Kuželová Košťáková, Ph.D.
Katedra chemie

Datum zadání práce:

11. října 2021

Předpokládaný termín odevzdání:

16. května 2022

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

16. května 2022

Vojtěch Homuta

Poděkování

V první řadě bych chtěl poděkovat mé vedoucí, paní **doc. Ing. Evě Kuželové Košťákové, Ph.D.**, za výborné profesionální vedení celým procesem experimentů a zpracovávání bakalářské práce, za její vždy dobrou náladu, trpělivost a lidskost a nespočet skvělých rad, poznatků a náhledů na téma. Moc paní docentce děkuji za to, že byla vždy ochotna zodpovědět mi množství mých dotazů a že si na mě vždy našla čas.

Dále bych chtěl poděkovat panu **Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D.** za provedení DSC analýzy a její skvělý rozbor, který napomohl mému porozumění, panu **Mgr. Vítovi Novotnému** za provedení analýzy GPC a podrobný popis, jak analýza probíhala, dále **Mgr. Martinu Slavíkovi, Ph.D.** za zapůjčení analytických vah a záznamového zařízení LabQuest™ 2 a pomoci při jejich zprovoznění a konečně paní **Ing. Janě Müllerové, Ph.D.** za provedenou analýzu FTIR a její výborné a rozsáhlé vysvětlení. FTIR analýza byla provedena v rámci projektu Výzkumné Infrastruktury NanoEnviCz (číslo projektu LM2018124), financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Obrovské poděkování patří také mé rodině za neustálou podporu a pochopení v průběhu celého života a studia i při zpracovávání této bakalářské práce. Děkuji mé přítelkyni za to, že tu pro mě vždy je.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem rozpouštědlových směsí a relativní vlhkosti na průběh stejnosměrného elektrického zvlákňování kopolymeru ϵ -kaprolaktonu a kyseliny mléčné (PLCL). Bylo vybráno pět rozpouštědlových systémů k přípravě polymerních roztoků, které byly stejnosměrně elektricky zvlákňovány z tenké struny na zařízení Nanospider™ při 20%, 30%, 40% a 50% relativní vlhkosti okolního prostředí. Připravená vlákna byla charakterizována měřením jejich průměrů a plošné hmotnosti a analýzami gelovou permeační chromatografií, infračervenou spektroskopií a diferenciální skenovací kalorimetrií. Výsledky odhalily, že elektrické zvlákňování PLCL je významně ovlivněno jak použitým rozpouštědlovým systémem, tak i nastavenou vzdušnou vlhkostí. Zvolená rozpouštědlová směs měla vliv na průměry vláken, výrobnost i vnitřní strukturu výsledného vlákenného materiálu. Vzdušná vlhkost takový vliv vykazuje také, ale u každého rozpouštědlového systému s jiným trendem. Průměrný průměr vláken se pohyboval v sub-mikro oblasti kolem 800–1300 nm. Jedinou výjimkou byla vlákna vyrobená z roztoku kyselin octové a mravenčí, která měla průměr přibližně 400 nm.

Klíčová slova

kopolymer kaprolaktonu a kyseliny mléčné, elektrické zvlákňování, relativní vlhkost, rozpouštědlový systém, nanovláknno, nanovláknenný materiál

Abstract

The thesis focuses on the effect of various solvent systems and relative humidity on direct current electrospinning process of a copolymer of ϵ -caprolactone and lactic acid (PLCL). Five different solvent systems were selected for the preparation of polymer solutions, which were then spun by direct current electrospinning from a thin string on a Nanospider™ device with 20%, 30%, 40% and 50% relative air humidity. The fibrous materials were characterized by measurements of fibre diameters and basis weight and by gel permeation chromatography, infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry analyses. The results revealed that the electrospinning of the PLCL is significantly affected by both the solvent system used and the set humidity. The solvent mixtures had an effect on the fibre diameters, the productivity and even the inner structure of the final fibrous material. The humidity shows such an effect as well, but it varies depending on each solvent system. Average fiber diameters were in the sub-micro region around 800–1300 nm. The only exception were fibers spun from a solution of acetic and formic acids, which had diameters of about 400 nm.

Keywords

Copolymer of caprolactone and lactic acid, poly(lactide-co- ϵ -caprolactone), electrospinning, relative humidity, solvent system, nanofiber, nanofibrous material

Obsah

1	Úvod.....	11
2	Teoretická část	12
2.1	Nanotechnologie	12
2.2	Nanovlákná	13
2.2.1	Historie nanovláken.....	14
2.3	Technologie přípravy polymerních nanovláken	14
2.3.1	Elektrické zvlákňování.....	15
2.3.2	Parametry DC elektrického zvlákňování	17
2.3.3	Alternativní technologie zvlákňování	20
2.4	Polykaprolakton.....	21
2.4.1	Metody přípravy PCL.....	22
2.4.2	Aplikace a využití PCL	22
2.4.3	Kaprolakton.....	23
2.5	Kyselina polymléčná.....	24
2.5.1	Metody přípravy PLA.....	25
2.5.2	Aplikace a využití PLA.....	25
2.5.3	Kyselina mléčná a laktid.....	26
2.6	Kopolymer kaprolaktonu a kyseliny mléčné	26
2.6.1	Metody přípravy PLCL	27
2.6.2	Aplikace a využití PLCL.....	27
2.6.3	Elektrické zvlákňování kopolymeru kaprolaktonu a kyseliny mléčné	28
3	Experimentální část.....	30
3.1	Materiály a metody	30
3.1.1	Materiály a chemikálie.....	30
3.1.2	Příprava zvlákňovacích roztoků.....	31

3.1.3	Zvlákňování polymerních roztoků	32
3.1.4	Vypařování rozpouštědel.....	33
3.1.5	Charakterizace vláken.....	34
3.2	Výsledky a diskuze	35
3.2.1	Průběh zvlákňování a plošná hmotnost vrstev	35
3.2.2	Průměry vláken PLCL.....	37
3.2.3	Vypařování rozpouštědel.....	39
3.2.4	Infračervená spektroskopie	41
3.2.5	Gelová permeační chromatografie	43
3.2.6	Diferenciální skenovací kalorimetrie	45
3.3	Souhrnná diskuze výsledků	48
4	Závěr	50
	Seznam literatury	52
	Přílohy	59

Seznam použitých zkratk

RH	relativní vlhkost
PCL	polykaprolakton
PLA	kyselina polymléčná, polylaktid
PLCL	kopolymer kaprolaktonu a kyseliny mléčné
w/w	hmotnostní koncentrační poměr
v/v	objemový koncentrační poměr
DMF	dimethylformamid
DCM	dichlormethan
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GPC	Gelová permeační chromatografie
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
SEM	Skenovací elektronový mikroskop

1 Úvod

Elektrické zvlákňování patří k moderním způsobům přípravy polymerních vláken s průměry v měřítku nano až sub-mikro. Elektrickým zvlákňováním se dá vyrábět nepřeberné množství nanovláknenných materiálů, které mají specifické vlastnosti oproti běžným vláknům a nachází využití ve spoustě odvětvích lidských činností. Mezi ty patří například výroba filtračních materiálů do automobilů, letadel či klimatizačních zařízení. Významným odvětvím jsou medicínské aplikace, jelikož některé biodegradabilní polymerní nanovláknenné materiály dokážou napodobit extracelulární matrix a sloužit jako nosiče buněk (tzv. scaffoldy), které se dají použít jako různé bandáže cév, cévní náhrady, kostní šrouby a pláty, kryty kožních ran a další scaffoldy pomáhající při regeneraci svalů, šlach nebo nervů [33]. Potenciálně velmi zajímavým polymerem k využití v medicínských aplikacích je kopolymer ϵ -kaprolaktonu a kyseliny mléčné (PLCL) díky jeho výjimečným mechanicky elastickým vlastnostem. Výroba polymerních nanovláken však zahrnuje spoustu procesních a materiálových parametrů, které mohou různě výrazně ovlivňovat jejich výsledné vlastnosti a morfologii. Kopolymer PLCL je na tyto parametry obzvláště citlivý, a proto je potřeba důkladně je prozkoumat a zjistit, jaký vliv mají na výsledný materiál z PLCL. Výsledná morfologie, vnitřní struktura, porozita, smáčivost a další vlastnosti nanovláknenných materiálů totiž velmi ovlivňují, jak biokompatibilní materiál finálně bude a jak dobře bude probíhat adheze a podpora buněk a celková regenerace tkáně [33].

2 Teoretická část

V této části je nejdříve všeobecně vysvětleno, co to jsou nanotechnologie a jak se rozdělují a vyrábí. Je také nastíněno, že taková technologie rozhodně není nová a příroda i lidé už ji využívají poměrně dlouho. Dále se teoretická část již zblízka zaměřuje na téma této bakalářské práce – nanovlákná. Zběžně je popsána historie nanovláken a větší pozornost je věnována metodám jejich přípravy. Kromě vysvětlení rozdílů mezi stejnosměrným a střídavým elektrickým zvláknováním jsou obecně popsány parametry ovlivňující prvně zmíněnou technologii. Krátká část je také zasvěcena alternativním technologiím přípravy nanovláken. Detailněji jsou pak popsány homopolymery polykaprolakton a kyselina polymléčná a jejich kopolymer.

2.1 Nanotechnologie

Pojem nanotechnologie v sobě nese velmi široké spektrum fyzikálních jevů, metod a struktur, jejichž velikost je v rozměrech nanometrů. Předpona „nano“ pak vyjadřuje, že se jedná o násobek 10^{-9} , tedy miliardtinu, jakékoliv fyzikální jednotky. Důvodem, proč jsou tyto technologie v dnešní době tak často skloňovaným termínem není pouze možnost připravovat objekty v řádech nanometrů, ale jejich potenciální využití v mnoha oblastech každodenního života díky odlišným vlastnostem oproti makroskopickým objektům ze stejného materiálu. Vzhledem k obsáhlosti pojmu nanotechnologie je potřeba nastavit podmínky, které určují, zda o daném materiálu můžeme hovořit jako o nanomateriálu. První podmínkou je právě velikost. Nanomateriál by měl mít alespoň 1 svůj rozměr v rozmezí 1–100 nm. Tato norma se v praxi často ale nedodrhuje a počítá se s rozměrem do 1000 nm, což je tzv. „submikro“ rozměr. Často důležitější podmínkou je změna fyzikálních vlastností, která nastává při zmenšení objektu pod určitou mez. Taková mez je ale charakteristická pro jednotlivé materiály a vlastnosti a obvykle bývá větší než 100 nm [1]. [2]

Podle rozměrů se nanomateriály rozdělují do 4 skupin podle toho, kolik jejich prostorových dimenzí není v nano-rozměrech. Jedná se o skupiny 0D – nanočástice nebo kvantové tečky, které mají všechny dimenze velké do 100 nm, 1D – nanovlákná a nanotrubičky, 2D – tenké povrchy, filmy a grafen a 3D – nanokompozity, jejichž jednotlivé složky mají nano-rozměry. [3, s. 86–87]

Nanomateriály se dají připravovat dvěma obecnými přístupy. První postup je top-down, který svým názvem napovídá, že vstupní materiál je makroskopických rozměrů a mechanickými nebo laserovými technikami se zmenšuje jeho velikost. Druhý postup, bottom-up, využívá k tvorbě nanomateriálů chemických metod, jako je sol-gel metoda nebo biosyntéza, kde dochází k agregaci jednotlivých atomů a molekul do větších celků v nano-rozměrech. [3, s. 88–91]

Ačkoliv se zmínky o nanotechnologiích objevují zejména v pouhých pár několika posledních desetiletích, jejich samotná existence je již velmi dlouhá. Spoustu nanotechnologií se totiž dá najít například v živých organismech, jejichž existence je založena právě na nanotechnologiích (DNA, bílkoviny a další), nebo jím poskytují určité konkurenční výhody oproti jiným druhům, jako např. schopnost gekona šplhat i po skle díky velkému množství jemných „nano“ chloupků na prstech, které zajišťují přilnavost díky součtu mezimolekulárních sil [4]. Také lidé využívali nanotechnologie, aniž by to věděli. Například barvili sklo pomocí nanočástic zlata a stříbra, které podle velikosti nabývají různých barev [4] nebo vyráběli meče z oceli s vysokým obsahem uhlíku ve formě nanotrubic [5]. Rozšířenou nanotechnologií byla také tvorba fotografií pomocí halidů stříbra, které se po ozáření rozkládají na stříbrné nanočástice. Díky objevu skenovacího tunelovacího mikroskopu a mikroskopu atomových sil v 80. letech 20. století bylo umožněno zkoumat a měřit jevy až na úrovni jednotlivých atomů a to bylo důvodem exponenciálního růstu ve výzkumu a použití nanotechnologií ve všelijakých oblastech. [2]

2.2 Nanovlákná

Nanovlákná patří do 1D skupiny nanomateriálů, jelikož mají 1 rozměr větší, než dovoluje domluvená norma, popsána v kapitole 2.1. Představují široké možnosti využití, jak technické, například jako filtrační materiály, tak medicínální, jako jsou různé bandáže, náhrady a nosiče buněk, tzv. scaffoldy. V dnešní době velmi využívanou metodou na výrobu nanovláken je elektrické zvlákňování, nebo také electrospinning. Jejich průměr při použití této metody bývá nejčastěji v rozmezí desítek až stovek nanometrů a dají se vyrábět ze široké škály jak přírodních, tak syntetických polymerů z jejich roztoků nebo tavenin, do kterých se mohou přidávat další chemické látky zajišťující specifickou funkci ve výsledném vlákně. [1, s. 7]

2.2.1 Historie nanovláken

Jako u dalších nanomateriálů se nejedná o novou technologii, jelikož její kořeny jsou staré už několik set let. První zmínka o fyzikálních jevech vyskytujících se i při elektrickém zvlákňování pochází z roku 1600 od W. Gilberta, který pozoroval změnu tvaru kapky vody do kužele, když se do její těsné blízkosti přiloží elektricky nabitá jantarová tyč. Dále studoval chování vody v elektrickém poli Nollet, který sledoval roztržení vodního proudu vytékajícího z hadice, pokud byl tento proud elektricky nabit. V roce 1888 zkonstruoval C. V. Boys torzní váhu k měření univerzální gravitační konstanty. Závěsné vlákno zkoušel připravit pomocí elektrického zvlákňování z misky, ale nakonec použil nanovlákná připravená vystřelením šípů s taveninou křemene z kuše. Průměr vlákna odhadl na 254 nm. [1, s. 9–10]

Samotné elektrické zvlákňování současně studovali Morton a Cooley kolem roku 1900. Morton využil kapek „kompozitní tekutiny“ dopadajících na kladně nabitě jiskřiště. Kapalina vytvářela „výboj“ mezi kladným a záporným jiskřištěm. Další prototyp na výrobu nanovláken vytvořil J. Zeleny. Ten využil rozprašovacího zařízení a tzv. vodních elektrod. V roce 1934 vydal svůj patent na elektrické zvlákňování Formhals, jež nanovlákná navíjel na diskový kolektor. Dalšími průkopníky v tomto oboru byli Norton (1936) se zvlákňováním termoplastů nebo Rosenblum a Petriakov-Sokolov (1939), jejichž práce vedla k první průmyslové výrobě nanovláken pro vojenskou plynovou masku. [1, s. 10–13]

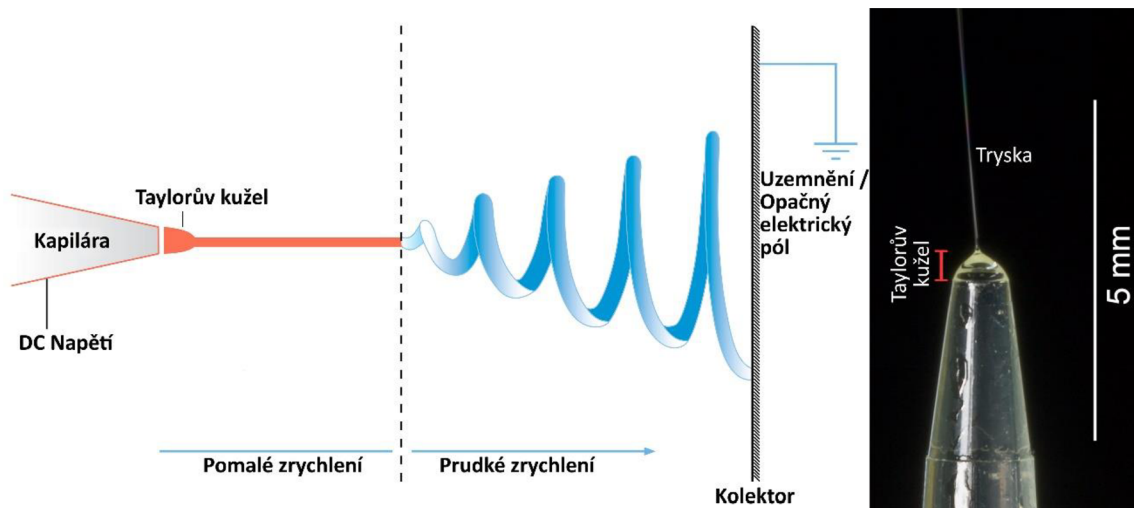
2.3 Technologie přípravy polymerních nanovláken

Polymerní nanovlákná jsou většinou připravována z polymerních kapalin – dostatečně zředěného polymeru v rozpouštědle nebo systému rozpouštědel, nebo polymerní taveniny. Výroba nanovláken je prováděna aplikováním určité síly na povrch kapaliny, která překoná síly způsobené jejím povrchovým napětím. Při vzniku trysek z hladiny kapaliny a následně nanovláken dochází k intenzivnímu vypařování rozpouštědel. Právě podle typu vybrané síly přetvářející polymerní kapalinu do formy vláken se mohou technologie přípravy nanovláken dělit. Nejčastějšími druhy síly jsou hydrodynamické, elektrické a mechanické. [1, s. 11]

2.3.1 Elektrické zvlákňování

Elektrické zvlákňování, nebo také electrospinning, využívá k tvorbě nanovláken elektrického proudu. V současnosti je hojně využíván stejnosměrný proud, ale varianta se střídavým elektrickým proudem je také intenzivně vyvíjena. [1, s. 22]

V základu se dá elektrické zvlákňování za přítomnosti stejnosměrného proudu a napětí představit na modelu zvlákňování z jehly. Polymerní kapalina je vedena a dávkována skrze kapiláru s malým průměrem, na kterou je napojen jeden pól zdroje vysokého napětí. Elektrické pole v polymerní kapalině vyvolá hydrodynamickou nestabilitu [1, s. 21]. Přímo za místem, kde se ještě síly od povrchového napětí a mezimolekulární síly vyrovnaly elektrické síle, vzniká Taylorův kužel a z jeho špičky „vylétá“ polymerní tryska, která je tažena ke kolektoru připojenému na opačný pól vysokého napětí. Pokud je kolektor vzdálen více než několik milimetrů, dojde ve zvlákňovacím prostoru ke vzniku chaotického ohýbání trysky (tzv. ohybová nestabilita nebo bičování) v reakci na Coulombické odpuzování jednotlivých vláken a to vyústí v točivý pohyb, díky kterému mimo jiné dojde k prodloužení a tudíž ztenčení vláken, viz Obrázek 1. V průběhu zvlákňování se vypaří rozpouštědlo z roztoku nebo zchladne tavenina polymeru a na kolektor dopadá finální vlákno v náhodné orientaci. [6, s. 4]



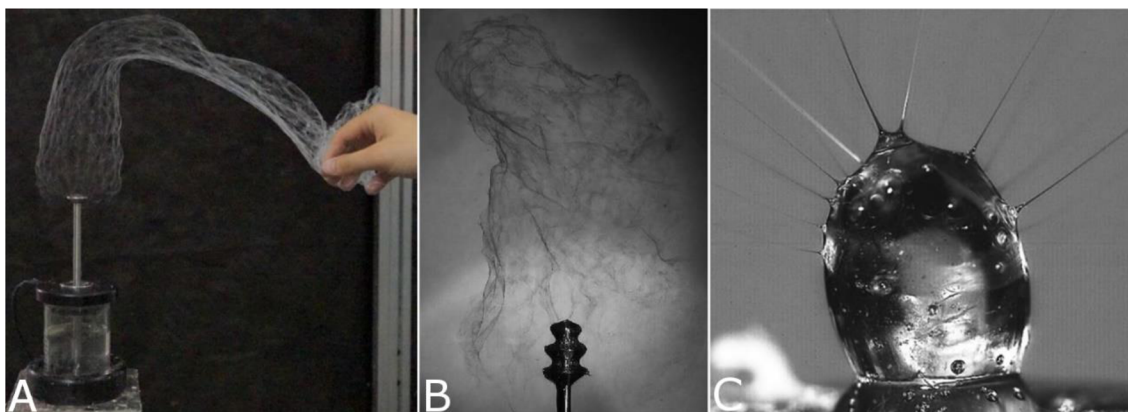
Obrázek 1: Schéma stejnosměrného elektrického zvlákňování z jehly, upraveno a přeloženo [7] a detailní pohled na Taylorův kužel, upraveno [8]

Při elektrickém zvlákňování z jehly je možné kapiláru různě orientovat v prostoru a např. zvlákňovat seshora dolů, zdola nahoru a z různých úhlů, nebo jich dát více proti sobě nebo vedle sebe pro tvorbu vrstev z více druhů materiálů. [1, s. 26–27]

Existují také technologie bezjehlového zvlákňování, někdy také označovaného jako zvlákňování z volné hladiny. Zde se zvlákňují polymerní nanovlákná přímo z hladiny polymerního roztoku nebo taveniny. Existuje zde mnoho variant zvlákňovacích elektrod. Jedná se například o zvlákňování z nádoby, z nakloněné desky, ze štěrbiny nebo z drátu, který může být napnutý nebo kónicky navinutý. Kromě zmíněných statických zvlákňovacích elektrod se využívají i dynamické, kdy se zvlákňuje z rotujícího válce, koule, spirály nebo kuželu. Dynamické zvlákňovací elektrody mohou být ponořeny v zásobníku polymerní kapaliny nebo se na ně daná kapalina nanáší. [1, s. 28–29]

Kolektor použitý při elektrickém zvlákňování může zásadně ovlivnit výslednou vrstvu nanovláken a to jejich orientací. Díky tomu se dají vlákna různě tvarovat, tvořit z nich pravidelné vzory a další modifikace. Opět se dají rozdělit na statické a dynamické varianty. Mezi statické kolektory patří například dvě rovnoběžné tyče, nanovlákná jsou pak rovnoběžná, nebo čtyři tyče umístěné do tvaru kříže, kde se přepínáním uzemnění mezi dvěma protilehlými tyčemi docílí mřížovité struktury vrstvy, nebo se může zvlákňovat na povrch či do objemu kapaliny. Do dynamických kolektorů se řadí rotující válec, spirála, disk, tyčka (k tvorbě nanovláknenných trubiček) nebo pohyblivá deska. [1, s. 29–31]

Zvlákňování za přítomnosti střídavého elektrického proudu a napětí se liší tím, že nevyžaduje elektrický kolektor, což přináší řadu výhod oproti stejnosměrnému proudu, jako například relativně jednodušší výrobu kompozitních nití. Princip vzniku trysky z Taylorova kužele je stejný. Trysky jsou ale v tomto případě do asi tří centimetrů hnány přitažlivou silou díky opačným nábojům, které se ve vláknech střídají vždy po půl periodě, tedy díky tzv. virtuálnímu kolektoru. Takto si vzájemně vlákna tvoří protielektrody, ke kterým jsou přitahována. Ve vzdálenosti od přibližně tří do třiceti centimetrů jsou pak trysky, tvořící tzv. vlečku (viz Obrázek 2), vedeny tzv. elektrickým větrem a dále musí být vzniklý nanovláknenný materiál zachycen na elektricky neaktivní kolektor, jelikož by působením gravitační síly začal padat zpět.



Obrázek 2: (A) „Vlečka“ nanovláken vytvořená střídavým elektrickým zvlákňováním, (B) detailnější pohled na „vlečku“ při střídavém zvlákňování připomínající oblak kouře a (C) detailní pohled na kapku polymerního roztoku na zvlákňovací elektrodě s tryskami vycházejícími z Taylorových kuželů. A a B bylo převzato z [9], C z [10].

2.3.2 Parametry DC elektrického zvlákňování

Průběh elektrického zvlákňování není ovlivněn pouze procesními a okolními parametry, jako jsou elektrické napětí, vzdálenost elektrod, teplota, vlhkost, tlak nebo dávkování, ale také vlastnostmi zvlákňované polymerní kapaliny, například polymerního roztoku. Mezi ty patří například viskozita, elektrická vodivost, relativní permitivita (dielektrická konstanta) rozpouštědel a povrchové napětí. Popsány budou jen vybrané parametry. [1, 11]

Elektrické zvlákňování funguje na principu elektrické síly vzniklé elektrickým napětím, proto jeho volba také ovlivní jeho průběh. Nejmenší možná hodnota, aby z kapky vznikla polymerní tryska, se pohybuje kolem 6 kV, běžně se ale používají mnohem vyšší hodnoty. S vyšším elektrickým napětím se zvětšuje zrychlení dlouhého se vlákna, což většinou zapříčiní menší průměr výsledných vláken. Vyšší elektrické napětí však může také způsobit zkrácení dobu letu vlákna neboli dobu, při které se vlákno prodlužuje, natahuje a zmenšuje svůj průměr. Moc vysoké elektrické napětí tedy může způsobit i zvětšování průměrů vláken. Závislost tedy není nikdy stejná. [11, s. 103–104]

Teplota polymerního roztoku zvyšuje rychlost odpařování rozpouštědel a snižuje viskozitu roztoku. Obecně se dá konstatovat, že při nižší viskozitě vykonají elektrické síly natažení vláken ve větší míře a zmenšuje se tedy jejich průměr. Rychlejší vypařování rozpouštědla však může způsobit hrubší povrch vláken [6, s. 7]. [11, s. 108]

Vlhkost okolního vzduchu při elektrickém zvláknování je také významným faktorem, jelikož ovlivňuje rychlost vypařování rozpouštědla z polymerního roztoku a tuhnutí vláken. Pokud jsou zvolena nepolární rozpouštědla, závisí rychlost odpaření pouze na jejich tlaku nasycené páry. Pokud jsou ovšem polární, záleží také na koncentraci vodní páry v okolním prostředí. Vzduch je elektricky nevodivý, ale při vysokých elektrických napětích může docházet k ionizaci vzduchu a tudíž k únikům elektrického náboje z polymerní trysky, čímž se zpomalí její rychlost a proces ohybové nestability, viz kapitola 2.3.1, a tím se rozpouštědlo odpařuje pomaleji bez ohledu na to, o jaké rozpouštědlo se jedná. Jelikož jsou molekuly vody elektricky vodivé (snadno ionizovatelné), dochází s vyšší vlhkostí vzduchu k větší míře vybíjení polymerní trysky. Při zvláknování hydrofilního nebo hygroskopického polymeru dochází k absorbování vody do trysky, čímž se zpomaluje tuhnutí a dochází ve vyšší míře k dloužení vláken. Avšak pokud je použit hydrofobní polymer a voda není jeho rozpouštědlem, dochází k rychlejšímu srážení polymerního roztoku a tudíž k rychlejšímu tuhnutí vláken. Průměr vláken je tak ovlivněn protichůdnými faktory a to vybíjením elektrického náboje s vyšší vlhkostí a rychlostí tuhnutí podle toho, jaká je zvolena kombinace rozpouštědel a polymeru. Obecně platí, že se zvyšující se vlhkostí vzduchu roste průměr vláken z hydrofobních polymerů kvůli rychlejšímu tuhnutí a začínají se na nich tvořit póry, jejichž frekvence a hloubka s vlhkostí roste [12, s. 6]. U hydrofilních a hygroskopických vláken je tendence opačná a proto se průměr s rostoucí vlhkostí zmenšuje. Zde ale platí, že s vysokou vlhkostí se na vlákně vrstvě začínají vyskytovat bez tvaré kapky či korálky polymeru, což je způsobeno nedostatečným odpařením rozpouštědla. Tento fenomén je u hydrofobních vláken potlačen. Kupříkladu v [13] zjistili, že u nanovláken polyamidu PA6 dochází s vyšší vlhkostí okolního prostředí ke zmenšení průměru o asi 80 % při změně relativní vlhkosti z 25 % na 65 %, což odpovídá hygroskopickým vlastnostem tohoto polymeru. Na druhé straně výzkumníci v [14] ověřili, že pro hydrofobní polystyren se průměr nanovláken při 70% relativní vlhkosti zvýšil až o 300 % v porovnání s 10% RH. Jako u polystyrenu, stejná tendence byla dokázána i u polykaprolaktonu, kde se průměr vláken připravených z kyseliny octové a mravenčí zvětšil o 237 % při 65% RH oproti 35% RH [15], a kyseliny polymléčné, kde bylo prokázáno zvětšení průměru o 129% mezi relativní vlhkostí 30 % a 80 % [16]. [17, s. 2–10]

Viskozita polymerního roztoku je ovlivněna jak teplotou, tak molekulovou hmotností řetězců a koncentrací polymeru. Vyšší molekulová hmotnost obvykle znamená vyšší viskozitu roztoku díky větší zapletenosti molekul. Zapletení řetězců ve výsledku brání elektrické síle roztrhnout polymerní trysku při elektrickém zvlákňování, a díky tomu umožňuje proces zvlákňování. Každý polymerní roztok má svou minimální hodnotu viskozity, aby bylo možné elektrické zvlákňování provést. Moc vysoká viskozita je také nežádoucí, jelikož roztok může rychle vysychat a velmi špatně se zvlákňuje. Při nízké viskozitě se na výsledné vrstvě tvoří korálky na niti, což je způsobené převládajícím povrchovým napětím snažícím se zmenšit povrch [12, s. 5]. Obecně platí, že polymerní roztoky s vyšší viskozitou produkují vlákna o větším průměru díky zmenšení oblasti bičování trysky a většímu odporu roztoku k dloužení. Změna viskozity způsobená lišící se molekulovou hmotností polymeru v rozdílných šaržích tedy může zapříčinit problémy s reprodukovatelností výsledků [12, s. 5]. [11, s. 91–95]

Jak bylo naznačeno v předchozím odstavci o viskozitě, povrchové napětí způsobuje opačnou tendenci ve struktuře vláken než viskozita polymerního roztoku [1, s. 32]. Povrchové napětí je určeno hlavně typem použitých rozpouštědel a případně se dá ovlivnit aditivou, např. snížení povrchového napětí povrchově aktivními látkami [1, s. 32]. S vyšším povrchovým napětím a vyšší koncentrací molekul rozpouštědla v roztoku roste sklon těchto molekul tvořit v polymerní trysce objekty s nižší plochou povrchu, což zapříčiňuje tvorbu kapek a tzv. korálek na niti na výsledné vrstvě vláken. Naopak vysoká viskozita znamená silnější interakce mezi polymerním řetězcem a molekulami rozpouštědla, díky čemuž ke tvoření kapek nedochází. [11, s. 96–98]

Konduktivita polymerního roztoku ovlivňuje množství náboje, který nese polymerní tryska [11, s. 98]. Čím více náboje trysky přenáší, tím více se jejich povrchy odpuzují a tím pádem nastává větší ohybová nestabilita, což vede k rozsáhlejšímu dloužení trysek [11, s. 98]. Obecně se tedy dá konstatovat, že čím má polymerní roztok větší konduktivitu, tím menší a jemnější výsledná vlákna budou, ovšem do určitého limitu, tendence se může s příliš vysokou konduktivitou také obrátit. Konduktivita roztoků může být zvýšena přidáním iontů solí [18, s. 1], změnou pH nebo iontovým surfaktantem, který sníží i povrchové napětí roztoku [11, s. 101]. Bylo dokázáno, že

ve vodném 5% roztoku polyethylenoxidu byla počáteční konduktivita $7,68 \mu\text{S}\cdot\text{mm}^{-1}$ zvýšena třisetnásobně s přidavkem 2,5 g chloridu sodného do 100 g polymerního roztoku. V závislosti na přidavku se zmenšoval do určitého limitu i průměrný průměr vláken. [18]

Volný náboj v polymerním roztoku vzniká disociací neutrálních skupin na molekulách polymeru a rozpouštědel. Energie potřebná k ionizaci těchto skupin a vzniku volných nábojů je nepřímo úměrná relativní permitivitě (dielektrické konstantě) a proto je hustota volného náboje na povrchu polymerní trysky a konduktivita polymerního roztoku tím větší, čím vyšší má rozpouštědlo relativní permitivitu. Jak bylo zmíněno v předchozím odstavci o konduktivě, s větším množstvím volného náboje se amplifikuje bičování trysky a tím pádem se zmenšuje průměr výsledných vláken [11, s. 101]. S vyšší dielektrickou konstantou se také zamezuje tvorbě korálků [11, s. 101]. Nesmí se však opomenout ten fakt, že pokud se přidává do polymerního roztoku další rozpouštědlo s vyšší relativní permitivitou, nemusí se nutně zlepšit zvláknitelnost roztoku, jelikož hraje roli také interakce mezi přidaným rozpouštědlem a původním roztokem [11, s. 102]. [19, s. 2,6]

2.3.3 Alternativní technologie zvláknování

Mezi alternativní technologie používané k výrobě polymerních nanovláken patří metody využívající mechanickou, hydrodynamickou a další síly. [1]

Mezi technologie využívající hydrodynamickou sílu patří např. rozfukování polymerní kapaliny. Je možné rozfukovat jak polymerní taveninu (meltblown technologie), tak roztok. Oba typy jsou založeny na tryskách, kde se dávkuje polymerní kapalina skrze kapiláru a kolem této kapiláry proudí stlačený plyn. Na rozhraní kapaliny a plynu jsou tak vysoké smykové síly, že dochází k odpařování rozpouštědel nebo chladnutí taveniny a dloužení vláken. Výhodou rozfukování z polymerního roztoku je možnost aplikace nanovláken přímo na místo účinku za použití jednoduché stříkací airbrush pistole. Dále se sem řadí laserové zvláknování z taveniny. Výkonný laser taví daný polymerní prekurzor a stejným místem proudí plyn o vysoké rychlosti, který taveninu ochladí a prodlouží. Toho se využívá hlavně u přípravy anorganických vláken, například skleněných. [1, s. 47–50]

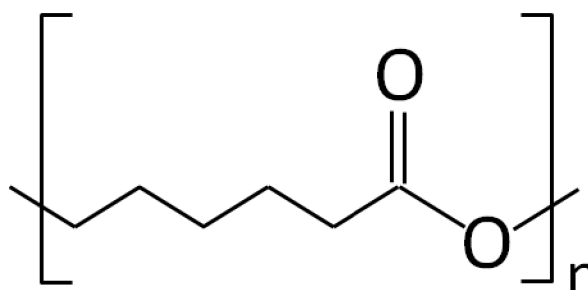
Zvlákňování pomocí mechanických sil opět zahrnuje několik technologií, jedná se především o zvlákňování za pomoci odstředivé síly. Polymerní kapalina je dávkována kapilárami skrze zásobní hlavici spinnerety nebo přímo na povrch spinnerety. Při aplikaci dostatečné obvodové rychlosti rotující hlavy, kdy vzniklá odstředivá síla překonává síly od povrchového napětí polymerní kapaliny, dochází k tvorbě trysek a třením o okolní vzduch k odpařování rozpouštědel nebo chladnutí a prodloužení vlákna. Stejně jako u elektrického zvlákňování je zde možnost různé orientace finálních vláken podle volby procesních podmínek. Nanovlákná produkovaná odstředivým zvlákňováním mají stejné využití jako protějšky z elektrického zvlákňování [20]. Vlákná se také mohou připravovat metodou tažení označovanou jako technologie drawing, kde se nanovláknó vytáhne pomocí zvlákňovacího elementu, například tenké jehly, z polymerní kapaliny pouze mechanickou silou. Výhodou je možnost přípravy jednoho samotného vlákna o stanovené délce či přesného počtu vláken. Ve větším měřítku se využívá spíše k výrobě anorganických nanovláken. [1, s. 42–45]

2.4 Polykaprolakton

Polykaprolakton (PCL) je jeden z homopolymerů v této práci studovaného kopolymeru. Patří do skupiny biodegradabilních alifatických polyesterů a jsou pro něj typické zajímavé mechanické vlastnosti, hydrofobicita, biokompatibilita, mísitelnost s velkým počtem dalších polymerů [21], semikrystalinita dosahující až 69 % a dobrá rozpustnost v široké škále rozpouštědel, např. v chloroformu, dichlormethanu, toluenu, méně pak v acetonu a dimethylformamidu [22, s. 1] a nerozpustnost ve vodě nebo ethanolu. Teplota skelného přechodu T_g se pohybuje v rozmezí -65 až -60 °C, takže za tělesné teploty se polymer nachází v kaučukovitém stavu a díky tomu je poměrně pevný a elastický s pevností v tahu v rozmezí 4–785 MPa, Youngovým modulem 210–440MPa a prodloužení při přetržení 20–1000 % [22, s. 2]. Teplota tání T_m pak dosahuje 56–65 °C [22, s. 2]. Finální vlastnosti polymeru samozřejmě budou záviset na typu použité polymerizace, na molekulové hmotnosti nebo stupni krystalinity a dále pak na finální morfologii studovaného výrobku z tohoto polymeru. Chemická struktura PCL je zobrazena na Obrázku 3.

PCL je degradováno širokou škálou anaerobních a aerobních mikroorganismů vyskytujících se v různých ekosystémech. Degradace polymeru probíhá

enzymaticky katalyzovanou hydrolýzou za přítomnosti lipáz a esteráz. Její rychlost závisí na molekulové hmotnosti, stupni krystalinity a okolních podmínkách, trvá v rozmezí měsíců až roků [22, s. 2] a obecně se připravením kopolymeru degradace urychluje. [23, s. 6]



Obrázek 3: Chemická struktura polykaprolaktonu [24]

2.4.1 Metody přípravy PCL

Preferovanou metodou výroby je iontová nebo koordinační polymerizace z ϵ -kaprolaktonu za otevření kruhu za reakce s ionty nebo katalýzy kovovým katalyzátorem, např. oktoátem cínatým [22, s. 9]. PCL je poměrně dobře prozkoumaný polymer a bylo vyzkoušeno velké množství katalyzátorů jak založených na kovech, tak enzymatických, organických i anorganických, tudíž je možné vybrat správný systém, aby bylo dosaženo požadovaných výsledných vlastností materiálu [22, s. 4]. Polymerace za otevření kruhu umožňuje syntetizovat řetězce s vysokou molekulovou hmotností a nízkou polydisperzitou pohybující se kolem hodnoty 1,1 [21, s. 5]. Méně využívané jsou pak radikálové polymerizace za otevření kruhu 2-methylen-1,3-dioxepanu nebo polykondenzace kyseliny 6-hydroxykapronové, která ale poskytuje makromolekuly o nižší molekulové hmotnosti a větší polydisperzitě [22, s. 2]. Většina vyrobeného PCL má fosilní původ, ale jak je popsáno v [25], existují i bio-metody přípravy fermentací sacharidů a následné konverze ethanolu na cyklohexanon, ze kterého se vyrábí vstupní monomer kaprolakton viz dále.

2.4.2 Aplikace a využití PCL

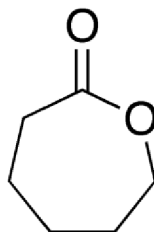
Díky degradaci i ve fyziologickém prostředí lidského těla nachází polykaprolakton využití v mnoha oblastech tkáňového inženýrství. Materiály využívané v tomto odvětví jsou navrženy tak, aby vytvářely vhodné prostředí, byla možná adheze buněk a podporována tvorba nové tkáně. Proto musí splňovat spoustu kritérií – dobré

mechanické vlastnosti, porozita a dostatečná hydrofilita. Jelikož je PCL spíše hydrofobní a jeho degradace trvá i několik měsíců, využívá se primárně na dlouhodobější aplikace jako řízená doprava a uvolňování léčiv [22, s. 2] nebo tkáňové nosiče se stanovenými velikostmi pórů při regeneraci kostí, svalů, šlach nebo nervů [21, s. 19–20]. PCL nicméně často nevykazuje dostatečnou buněčnou adhezi a mechanické vlastnosti pro daná použití, proto se modifikují různými chemickými sloučeninami, např. inkorporací keramiky na bázi fosforečnanu vápenatého, jak je popsáno v [26] nebo zpevnění za použití vláken z jiného materiálu, často také biodegradabilního a přírodního. Ke zlepšení vlastností se také používají kopolymerní směsi, např. s kyselinou polymléčnou, jako v této práci, nebo přírodními polymery [21, s. 24-26].

Polykaprolakton se také intenzivně zkoumá jakožto biodegradabilní polymer k použití v obalovém průmyslu, jelikož nabízí porovnatelné vlastnosti jako dosud používané materiály. Ačkoliv je PCL oproti konvenčním protějškům poměrně dražší, nabývá pomalu popularity a to hlavně v potravinářském průmyslu [21, s. 22]. Ve spojení s bio-výrobou zmíněnou výše by mohl PCL zaujmout v budoucnosti ekologičtější variantu obalů.

2.4.3 Kaprolakton

Kaprolakton je organická sloučenina a jak název napovídá, jedná se o lakton, tedy cyklický ester, který je odvozen od kyseliny kapronové. Jedná se o kapalinu rozpustnou v organických rozpouštědlech a vodě [27]. Vyráběn je pomocí Baeyerovy-Villigerovy oxidace z cyklohexanonu za přítomnosti kyseliny peroxyoctové [21,22]. Kaprolakton má několik konstitučních izomerů – α , β , γ , δ a ϵ , které se liší počtem atomů uhlíku v cyklu. Aktuálně se využívá hlavně ϵ -izomer jako monomer pro výrobu polykaprolaktonu polymerizací za otevření kruhu, ale v minulosti byl využíván i na výrobu kaprolaktamu, cyklického amidu [27].

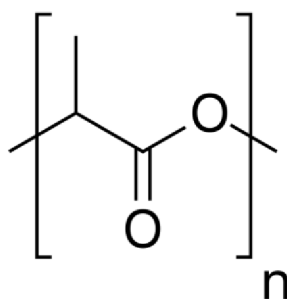


Obrázek 4: Chemická struktura ϵ -kaprolaktonu [27]

2.5 Kyselina polylactonová

Kyselina polylactonová (PLA) je druhým homopolymerem studovaného kopolymeru. Stejně jako PCL je PLA také biodegradabilní, biokompatibilní, alifatický a spíše hydrofobní polyester. Mechanické vlastnosti PLA závisí na stupni krystalinity, struktuře nebo zpracování a materiály z PLA tedy mohou být na jedné straně elastické ale na druhé pak velmi pevné s pevností v tahu kolem 52 MPa [28, s. 9], Youngova modulu v rozmezí 700–2100 MPa a prodloužení při přetržení 9–200 % [29, s. 10]. Obecně dosahuje menší krystalinity než PCL, dají se dosáhnout hodnoty i kolem 60 %, ale zpravidla se udává do 40 %. Typické teploty skelného přechodu T_g a teploty tání T_m se pohybují kolem 50 až 80 °C, respektive 130–180 °C. Výsledné vlastnosti a struktura polymeru opět závisí na metodě přípravy, stupni krystalinity a typu nebo poměru použitých stereoizomerů kyseliny mléčné nebo laktidu. Dobrým rozpouštědlem je opět chloroform a dimethylformamid, dále pak aceton nebo ethylester kyseliny mléčné. Mezi nerozpouštědla patří voda, ethanol a alkany. [29, s. 7–9]

Kyselina polylactonová je méně náchylná k degradaci v životním prostředí, jelikož se v něm obecně vyskytuje méně mikroorganismů degradujících PLA. Obecně je ale rychlost degradace ovlivněna hlavně vnitřní strukturou, molekulovou hmotností a krystalinitou polymeru [29, s. 11]. Krystalické části polymeru totiž hůře přijímají vodu, což je důležitý faktor hydrolytické degradace [29, s. 12]. Degradace probíhá hydrolyzou katalyzovanou enzymaticky. Nejúčinnějšími enzymy se zdají být proteínázy, hlavně pak proteínáza K. [23, s. 9]



Obrázek 5: Chemická struktura kyseliny polylactonové [30]

2.5.1 Metody přípravy PLA

Kyselina polymléčná může být připravena třemi různými způsoby polymerace. Za nejjednodušší a nejlevnější metodu se považuje polykondenzace kyseliny mléčné, která ale bez použití činidel prodlužujících řetězec poskytuje poněkud menší makromolekuly o molekulové hmotnosti do $5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Upravenou metodou je azeotropní dehydratační kondenzace za použití katalyzátorů, poskytující mnohem větší molekulové hmotnosti bez použití zmíněných činidel. Zbytky katalyzátorů ale mohou být potenciálně toxické a musí se odstraňovat. Hlavní metodou pro přípravu PLA se stala iontová nebo koordinační polymerizace za otevření kruhu z laktidu. Aniontová a kationtová polymerace vykazuje vysokou reaktivnost, ale při použití těchto systémů většinou dochází k racemizaci a znečištění produktu. Proto se obecně preferuje koordinační metoda, zpravidla za použití katalyzátorů na bázi přechodných kovů, např. zinku, hliníku, železa nebo cínu. Stejně jako u PCL se často používaným katalyzátorem stal oktoát cínatý. PLA se většinou syntetizuje z obnovitelných zdrojů [23, s. 9]. [29, s. 2–6]

2.5.2 Aplikace a využití PLA

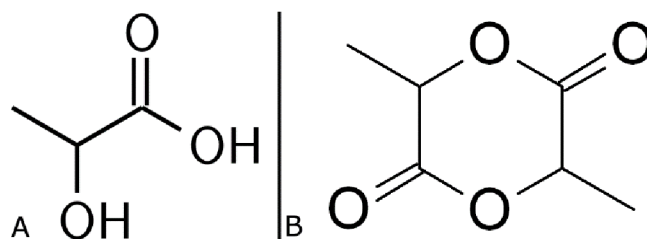
Tak jako PCL, i PLA se nejvíce využívá v lékařských aplikacích díky své biokompatibilitě a degradaci v lidském těle. Kyselina polymléčná se využívá k přípravě kostních šroubů a plátů, poněvadž při hojení kostních tkání je vhodné, aby se postupem času zvyšoval tlak na kost působící. Takový efekt může poskytnout právě PLA, která svou postupnou degradací ztrácí svou pevnost, a tedy méně podporuje kostní tkáň. Mechanické vlastnosti PLA se dále mohou vylepšovat inkorporací vstřebatelných keramických vláken na bázi fosforečnanu vápenatého, nebo jiných nevstřebatelných materiálů. Hlavní výhodou plně degradabilních implantátů je absence dalšího zároku na jejich odstranění. Dalším možným využitím jsou textilní vlákna k výrobě oblečení nebo degradabilních chirurgických nití. PLA se také studuje jako vhodný materiál k výrobě nano a mikročástic k řízenému uvolňování a dopravě léčiv nebo tkáňových nosičů k lepší regeneraci orgánů a tkání. [29, s. 15]

Kyselina mléčná je také vhodnou náhradou dnes používaných obalových materiálů. Je avšak stále potřeba překonat některé nevýhody oproti konvenčním variantám. Jelikož je to ekonomicky výhodný biodegradabilní polymer, tak už v této chvíli mů-

žeme vidět jeho využití ve výrobě různorodých obalů. Jedná se hlavně o čerstvé produkty jako zelenina nebo ovoce a produkty s krátkou trvanlivostí a dále kelímky od jogurtů, nápojové lahve, obaly sladkostí nebo potahy papírových balení. [29, s. 5]

2.5.3 Kyselina mléčná a laktid

Kyselina mléčná je organická kyselina, a jelikož má hydroxy skupinu na chirálním α uhlíku, tak se může vyskytovat v enantiomerech D a L. Taje při 18 °C a je rozpustná ve vodě [31]. Na rozdíl od kaprolaktonu se účastní běžných metabolických drah, například při funkci svalů. Získávána je buď z bakteriální fermentace uhlovodíků, nebo jinou chemickou syntézou. Tato hydroxykyselina může tvořit cyklický diester – laktid vyskytující se ve třech stereoizomerech, který je často připravován depolymerizací nízkomolekulární PLA a je také využíván k její syntéze. Pouze menšina vyrobené kyseliny mléčné je použita na výrobu PLA. Známější využití představují regulátor kyselosti v potravinách nebo antibakteriální složka v kosmetice a farmaceutických výrobcích [31]. [29, s. 3–4]

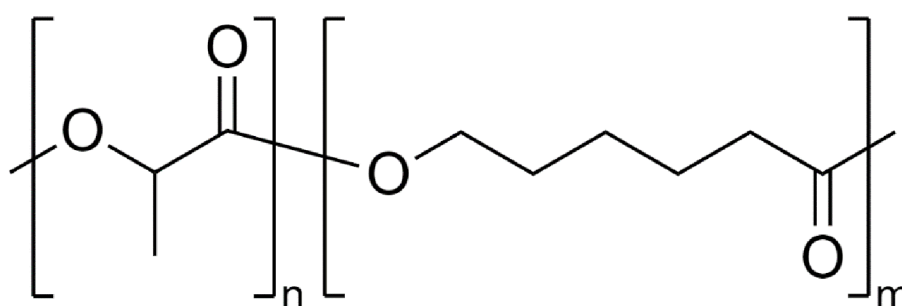


Obrázek 6: Chemická struktura (A) kyseliny mléčné a (B) laktidu [31,32]

2.6 Kopolymer kaprolaktonu a kyseliny mléčné

Kopolymer kaprolaktonu a kyseliny mléčné (PLCL) patří jako jeho homopolymery do skupiny biodegradabilních alifatických polyesterů. Většina dnes studovaných biodegradabilních polyesterů nedisponuje vhodnými vlastnostmi pro použití v tkáňových nosičích do lékařství, kde je potřeba vysoce flexibilních materiálů s nízkou teplotou skelného přechodu a nízkou krystalinitou. Mimo další varianty tento problém řeší také PLCL, které se vyznačuje právě svými mechanickými vlastnostmi – flexibilitou oproti homopolymeru PLA díky kopolymerizaci s mnohem flexibilnějším polykaprolaktonem. Jak je zmíněno v kapitole 2.4, PCL disponuje velmi nízkou teplotou skelného přechodu. Mechanické vlastnosti se samozřejmě budou výrazně lišit podle zvoleného poměru použitých monomerů. Čím větší zastoupení mají segmenty kyseliny mléčné, tím bude materiál tvrdší a více krystalický a naopak.

Například při porovnání 90% a 80% molárního zlomku kyseliny mléčné v litých fóliích PLCL se mění pevnost v tahu a Youngův modul z 26,6 MPa na 24,9 MPa, respektive z 1343,1 MPa na 506,9 MPa. Příslušné prodloužení při přetržení se zvýší z přibližně 314 % na 348 %. Bylo zjištěno, že u statistického PLCL dochází ke krystalizaci pouze v blocích laktidových segmentů řetězce, jelikož jsou dostatečně dlouhé. Teploty skelného přechodu T_g a teploty tání T_m úměrně rostou s vyšším podílem laktidových jednotek až k hodnotám podobným samotnému PLA. Pro poměr komonomerů 70:30 (laktid:ε-kaprolakton) se pohybovala T_g a T_m kolem 16–35 °C, respektive 137–158 °C. [27]



Obrázek 7: Chemická struktura kopolymeru kaprolaktonu a kyseliny mléčné, vytvořeno v ChemDraw.

2.6.1 Metody přípravy PLCL

Kopolymer kaprolaktonu a kyseliny mléčné se připravuje polymerizací za otevření kruhu z jednotlivých komonomerů – laktidu a ε-kaprolaktonu. Při reakci se dají využívat různé kovové nebo enzymatické katalyzátory, avšak nejvíce v současnosti používaným je, jako u homopolymerů, oktoát cínatý. Podmínky při statistické kopolymeraci, jako je například teplota a rychlost dávkování komonomerů, značně ovlivňují výslednou mikrostrukturu řetězce a vlastnosti materiálu. Autoři v [27] například zjistili, že při teplotách nižších jak 140 °C se do řetězce špatně vážou segmenty ε-kaprolaktonu kvůli jeho nižší reaktivitě a nejvyšších molekulových hmotností dosáhli při 130 a 140 °C. [27]

2.6.2 Aplikace a využití PLCL

Tento typ kopolymeru je zatím ve stádiu výzkumu, ale jsou pro něj zamýšlena využití hlavně na poli tkáňových nosičů, které jsou schopné zprostředkovat regeneraci různých tkání [33]. Autoři v [34] zkoumali obnovení jícnu po jeho odstranění kvůli zhoubnému nádoru právě za použití tkáňových nosičů z PLCL vláken tažených z taveniny. Mezi další studovaná použití patří příprava srdečních záplat, zmíněná v

[35], příprava vstřebatelných trubic pro navádění nervů při jejich regeneraci [36], aplikace při augmentaci rotátorové manžety, kdy měli autoři v [37] za cíl její mechanickou podporu při léčení a zabránění jejího dalšího přetržení a dále pak výroba cévních bypassů [33].

2.6.3 Elektrické zvlákňování kopolymeru kaprolaktonu a kyseliny mléčné

Vědci v [33] zvlákňovali PLCL a další polyestery technologií stejnosměrného elektrického zvlákňování na zařízení Nanospider NS 1WS500U. Mimo další typy byl také použit PLCL od dodavatele Corbion s označením Purac PLC 7015 s molárním poměrem jednotek laktidu (LA) a ϵ -kaprolaktonu (CL) 70:30 a molekulovou hmotností $95000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Zvlákňování tohoto typu bylo provedeno z 10% polymerního roztoku v systému rozpouštědel chloroform, ethanol a kyselina octová v hmotnostním poměru 8:1:1 při rozdílu potenciálu 40 kV, teplotě $22 \text{ }^\circ\text{C}$ a vzdáleností elektrody a kolektoru mezi 160 mm a 180 mm. Autoři zjistili, že zmíněný kopolymer disponuje dle ^1H NMR spektroskopie skutečným molárním poměrem 82:18, což se velmi liší od hodnoty uvedené výrobcem. Kopolymer s vyšším obsahem CL jednotek než 40% nebylo možné za daných podmínek zvláknit. Zajímavé je, že kopolymery PLCL s nižší molekulovou hmotností kolem $40000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ vykazovali snížení krystalinity se zvyšujícím se podílem LA jednotek, avšak pro vyšší molekulovou hmotnost $95000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ byla tendence opačná. Bylo dosaženo průměrného průměru vláken $704,4 \pm 321,1 \text{ nm}$. Také bylo dokázáno, že kopolymer PLCL je dobře degradován proteinázou K a degradace lipázou naopak neprobíhala. Biokompatibilita byla ověřena na myších fibroblastech. [33]

Studie provedená v [35] se zabývala optimalizací parametrů výroby tkáňových nosičů DC elektrickým jehlovým zvlákňováním z roztoku chloroformu a dimethylformamidu v hmotnostním poměru 9:1 a PLCL o molárním poměru jednotek LA a CL 70:30. Průměr vláken se zvyšoval s vyšší koncentrací polymerního roztoku a s rychlejším dávkováním. Elektrické napětí ovlivnilo průměr vláken nemonotónně a Youngův modul klesal se zvyšujícím se průměrem vláken. [35]

Ve studii od autorů v [36] bylo popsáno, jak mikrostruktura vláken PLCL z DC elektrického jehlového zvlákňování ovlivňuje jejich biokompatibilitu, porozitu a degradabilitu. Kopolymery o molárním poměru monomerů LA a CL 50:50 a 67:33 byly

připraveny polymerizací za otevření kruhu za přítomnosti oktoátu cínatého a zvlákněny ze směsi rozpouštědel dichlormethanu a dimethylformamidu v objemovém poměru 7:3. Při koncentraci polymerního roztoku pod 11 % se tvořily při zvláknění tzv. korálky na niti na výsledné vrstvě a zvyšování elektrického napětí zmenšovalo průměr vláken zanedbatelně. Bylo ukázáno, že u molárního poměru 50:50 se na sebe vlákna lepila, s časem do sebe splynula a tedy i stabilita pórů byla špatná, což molární poměr 67:33 nevykazoval pravděpodobně díky vyšší teplotě skelného přechodu a krystalinitě. Druhý ze zmíněných molárních poměrů monomerů se ukázal jako vhodnější i při testech biokompatibility na myších fibroblastech. [36]

Obecně se dá konstatovat, že elektricky zvlákněný materiál z PLCL je považován za perspektivní a vhodný pro další a detailnější studie vlivu procesních a materiálových parametrů elektrického zvláknění PLCL na výslednou morfologii i vnitřní strukturu nanovláken. Ačkoliv je kopolymer vysoce citlivý na procesní a materiálové podmínky a jeho cena relativně vysoká (kolem 15000 Kč za 100 g Corbion PURASORB® PLC 7015), tak se jeho studium vyplatí kvůli jeho výjimečným mechanickým vlastnostem, díky kterým nacházejí nanovlákna z PLCL uplatnění zejména v materiálech pro medicínské aplikace.

3 Experimentální část

Tématem experimentální části této práce je studium vlivu vzdušné vlhkosti a použitých rozpouštědel na stejnosměrné elektrické zvlákňování, zejména pak na finální morfologii a vnitřní strukturu nanovláknenných materiálů z kopolymeru kaprolaktonu a kyseliny mléčné. Nejdříve je zde popsáno, jaké chemické sloučeniny, materiály a přístroje byly použity. Dále je vysvětleno, za jakých podmínek probíhalo zvlákňování připravených roztoků. Další část je věnována charakterizacím připravených nanovláken pomocí plošné hmotnosti výsledných vrstev, měření průměrů vláken, skenovacího elektronového mikroskopu, infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, diferenciální skenovací kalorimetrie a gelové permeační chromatografie. Bylo také provedeno měření odpařování vybraných rozpouštědlových systémů. Dále je podána diskuze o získaných výsledcích a jejich možných příčinách.

3.1 Materiály a metody

V této kapitole jsou představeny polymerní materiály a chemikálie (rozpouštědla) použité pro přípravu polymerních roztoků určených k elektrickému zvlákňování. Také je popsáno zařízení Nanospider™ použité pro výrobu nanovláknenných materiálů stejnosměrným elektrickým zvlákňováním a dále zařízení pro charakterizaci výsledných vzorků.

3.1.1 Materiály a chemikálie

Na základě literární rešerše byl vybrán kopolymer PLCL o molárním poměru komonomerů L-laktid:ε-kaprolakton 70:30. Ten byl získán od dodavatele Corbion (označení PURASORB® PLC 7015) ve formě mléčných granulí s molárním poměrem komonomerů LA 67–73 % a CL 27–33 %. Obsah vody a reziduálních monomerů je maximálně 0,5 %, zbytek rozpouštědel je maximálně 0,1 % a materiál také může obsahovat do 100 ppm zbytkového cínu z katalyzátoru. Výrobce uvádí rozsah teploty tání T_m od 104 °C do 114 °C. Podkladem nanovláknenných vrstev byla netkaná textilie typu spunbond Pegatex S o plošné hmotnosti 20 a 30 g·m⁻², PFNonwovens, Znojmo, ČR.

Rozpouštědlo dimethylformamid (DMF) bylo poskytnuto dodavatelem VWR International s.r.o. a ostatní rozpouštědla byla dodána firmou Penta s.r.o. Mezi ty patří použitá kyselina mravenčí s hmotnostním zlomkem 98 %, 99,8% kyselina octová ledová, 96% ethanol, aceton, dichlormethan (DCM) a chloroform stabilizovaný ethanollem.

3.1.2 Příprava zvláknovacích roztoků

Pro zvláknování bylo využito pět různých rozpouštědlových systémů, viz Tabulka 1. Jednotlivé směsi rozpouštědlových systémů byly zvoleny na základě literární rešerše z [33,35,36], viz kapitola 2.6.3, a předchozích zkušeností vedoucí práce s elektrickým zvláknováním PLCL. V roztocích nedocházelo k viditelnému oddělování fází a všechna rozpouštědla tedy vypadají, že jsou mísitelná. Mísitelnost většiny rozpouštědel však byla ještě ověřena v [38], mísitelnost kyseliny mravenčí a acetonu pak v [39] a mísitelnost kyselin octové a mravenčí je předpokládána z jejich podobné struktury. Požadovaná množství rozpouštědel byla navážena na chemických vahách, respektive odměřena v odměrných válcích a nalita do skleněných lahvíček s uzávěrem, aby se zabránilo odpařování. Do každého rozpouštědlového systému bylo přidáno takové množství kopolymeru PLCL, aby bylo dosaženo 10% hmotnostní koncentrace. Obvykle bylo připraveno 100g polymerního roztoku a vždy byly používány nově připravené. Připravené roztoky byly poté několik hodin (6–8 h) promíchávány na magnetickém míchadle, aby se všechno množství PLCL zcela rozpustilo. V Tabulce 2 jsou uvedena povrchová napětí připravených polymerních roztoků a povrchová napětí a relativní permitivita jednotlivých rozpouštědel. Měření povrchového napětí (Krüss Tensiometer BPT Mobile) polymerních roztoků probíhalo při teplotě 20 °C.

Tabulka 1: Poměry rozpouštědel v použitých rozpouštědlových systémech pro přípravu polymerních zvláknovacích roztoků PLCL a jejich značení v textu. Jedná se o hmotnostní poměry (w/w) a objemové poměry (v/v) rozpouštědel.

Rozpouštědlový systém	Poměr rozpouštědel	Označení systému v textu
aceton / kyselina octová / kyselina mravenčí	1:1:1 w/w	111
chloroform / ethanol / kyselina octová	8:1:1 w/w	811
chloroform / ethanol	8:2 w/w	82
chloroform / DMF	9:1 w/w	91
DCM / DMF	7:3 v/v	73v

Tabulka 2: Materiálové parametry rozpouštědel a polymerních roztoků. Data z literatury jsou uvedena pro teplotu 20 °C a vlastní měření povrchového napětí rozpouštědlových systémů probíhalo také při 20 °C.

Rozpouštědlo	Relativní permitivita	Povrchové napětí [mN·m ⁻¹]	Viskozita [mPa·s]	Polymerní roztok	Povrchové napětí [mN·m ⁻¹]
aceton	20,7 [11]	25,20 [41]	0,30 [43]	111	34,3
kyselina octová	6,15 [11]	37,67 [42]	1,12 [43]	811	42,2
kyselina mravenčí	57,9 [40]	27,59 [42]	1,61 [44]	82	45,7
chloroform	4,8 [11]	27,50 [41]	0,54 [43]	91	61,2
ethanol	24,55 [11]	22,10 [41]	1,08 [43]	73v	74,8
DMF	36,71 [11]	37,10 [41]	0,8 [43]		
DCM	8,93 [11]	26,50 [41]	0,41 [44]		

3.1.3 Zvláknování polymerních roztoků

Samotné zvláknování probíhalo na 2 typech zařízení Nanospider™ NS 1WS500U od firmy ELMARCO s.r.o. a klimatizační jednotka NS AC150 od stejného výrobce zajišťovala nastavení relativní vlhkosti a teploty vzduchu a průtok vzduchu. Průtok vcházejícího a vycházejícího vzduchu z komory byl nastaven na 90 m³·h⁻¹, respektive 110 m³·h⁻¹. Elektrody byly vzdáleny 180 mm při rozdílu elektrických potenciálů 50 kV (40 kV na zvláknovací elektrodě ve formě tenkého drátu a -10 kV na

kolektoru) a odtahová rychlost podkladové netkané textilie byla $30 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Na starším typu z roku 2012 bylo zvlákňováno za podmínek 50% relativní vlhkosti, přičemž se zásobníkem polymerního roztoku bylo pohybováno pneumaticky a EMW rychlost byla nastavena na $450 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Starší typ ovšem neumožňoval přímo ve zvlákňovacím prostoru kontrolovat teplotu a relativní vlhkost, neboť čidla nefungovala správně. V průběhu řešení této bakalářské práce byl na katedru chemie FP, TUL instalován nový typ, kde studie pokračovaly i s kontrolou okolních parametrů ve zvlákňovací komoře. Na novějším typu z roku 2021 bylo zvlákňování stejných roztoků provedeno dvakrát, poprvé při 20% a 50% a podruhé při 30% a 40% relativní vlhkosti. Při zvlákňování při 20% a 50% RH byla použita jiná šarže PLCL než při 30% a 40% RH. Rychlost zásobníku s roztokem byla v tomto případě nastavena na 1 s, což odpovídá přibližně $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ a další parametry byly nastaveny stejně jako u prvotního experimentu. V zásobníku polymerního roztoku byl použit nástavec s průvlakem 0,7 mm. Všechna zvlákňování probíhala při teplotě $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkost vzduchu byla určena s chybou $\pm 3 \text{ } \%$. Finálním materiálem byla nanovláknenná vrstva na podkladové netkané textili. Z textilie byly vrstvy sejmuty a připraveny pro další analýzy.

3.1.4 Vypařování rozpouštědel

Při elektrickém zvlákňování z polymerních roztoků je rychlost odpařování rozpouštědla parametrem ovlivňujícím jistě nejen výslednou morfologii vláken ale i jejich vnitřní strukturu, například stupeň krystalinity u semikrystalických polymerů. Z důvodu získání představy o rychlosti vypařování vybraných použitých směsí rozpouštědel byl navržen následující orientační experiment. Pro měření rychlosti odpařování rozpouštědel byl vybrán samotný chloroform a dále rozpouštědlové systémy 111 a 73v. Pro kontinuální záznam změny hmotnosti měřených rozpouštědel byly použity analytické váhy se zabudovaným senzorem připojeným k záznamovému zařízení LabQuest™ 2 od firmy Vernier. Každé měření probíhalo dvanáct minut a bylo opakováno třikrát při teplotě $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ a 20% a 50% relativní vlhkosti ve zvlákňovací klimatizované komoře zařízení pro elektrické zvlákňování Nanospider™. Rozpouštědla byla nalita do Petriho misky o průměru 6 cm a ty umístěny na laboratorní váhy. Zvlákňovací prostor byl ihned uzavřen a bylo zahájeno měření.

Průtoky vzduchu byly nastaveny jako při vlastním elektrickém zvlákňování. Průtok přívodu, respektive odvodu vzduchu byl tedy $90 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, respektive $110 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

3.1.5 Charakterizace vláken

K popisu různého chování jednotlivých polymerních roztoků při různých podmínkách a odvození závislostí je potřeba charakterizovat výsledná vlákna.

Vyhodnocení plošné hmotnosti umožňuje zhruba sledovat výrobnost jednotlivých polymerních roztoků, neboť všechny procesní parametry byly vždy zachovány až na relativní vlhkost okolí. Kromě vzorku z roztoku 73v–50% RH byly ze všech vzorků vyříznuty tři čtverce nanovláken i s podkladovým materiálem o ploše 25 cm^2 nebo 100 cm^2 , z jejichž hmotností byla vypočtena průměrná hmotnost a od ní odečtena průměrná hmotnost podkladového spunbondu. Vzorek 73v–50% RH byl vynechán z důvodu nehomogenního rozmístění nanovláken na podkladu, viz kapitola 3.2.1, kvůli kterému by plošná hmotnost neměla výpovědní hodnotu.

Další charakterizací bylo měření průměrů vláken, což umožňuje sledovat jejich samotnou morfologii a strukturu. Na všechny vzorky byla nanosena elektricky vodivá vrstva zlata o tloušťce přibližně 10 nm (Quorum Q150R Plus) a pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (Vega S3B, Tescan, ČR) bylo pořízeno 5 snímků pro každý vzorek o vhodném zvětšení. U každého z pěti snímků se zvětšením $5000\times$ nebo $10000\times$ bylo následně měřeno 25 různých náhodně vybraných vláken, tedy celkově 125 hodnot průměrů vláken pro každý vzorek. Průměry vláken byly měřeny manuálně pomocí software FIJI ImageJ.

Analýza FTIR (Nicolet iZ10, Thermo Fisher Scientific, ATR technika na krystalu z diamantu) umožnila zjistit, zda dochází po rozpuštění a elektrickém zvlákňování kopolymeru ke změnám v jeho chemickém složení a mikrostruktuře. Dále bylo díky analýze GPC (Dionex Ultimate 3000 HPLC) studováno, zda se mění molekulová hmotnost řetězců ve vláknech. GPC měření bylo provedeno v triplicátech rozpuštěných v chloroformu a tetrahydrofuranu. Kolonou Phenomenex Phenogel 1E5 o teplotě $30 \text{ }^\circ\text{C}$ protékala mobilní fáze tetrahydrofuranu průtokem $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Detekce molekulových hmotností byla provedena pomocí rozptylu UV záření. Výsledkem analýzy DSC (Diferenční snímací kalorimetr DSC 1/700, Mettler Toledo)

jsou entalpie jednotlivých vzorků, což u nich umožňuje porovnávat uspořádání řetězců kopolymeru. Kvůli absenci hodnoty entalpie pro 100% krystalinitu PLCL ale nebylo možno převést entalpie na procentuální krystalinitu vzorků. Triplet vzorků v navážce 4–6 mg byly nejdříve dvě minuty ponechány v $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a poté ohřívány při $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ do $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zmíněné tři metody byly provedeny pouze na výchozím granulátu PLCL a vláknech z novějšího typu Nanospideru™ při 20% a 50% RH.

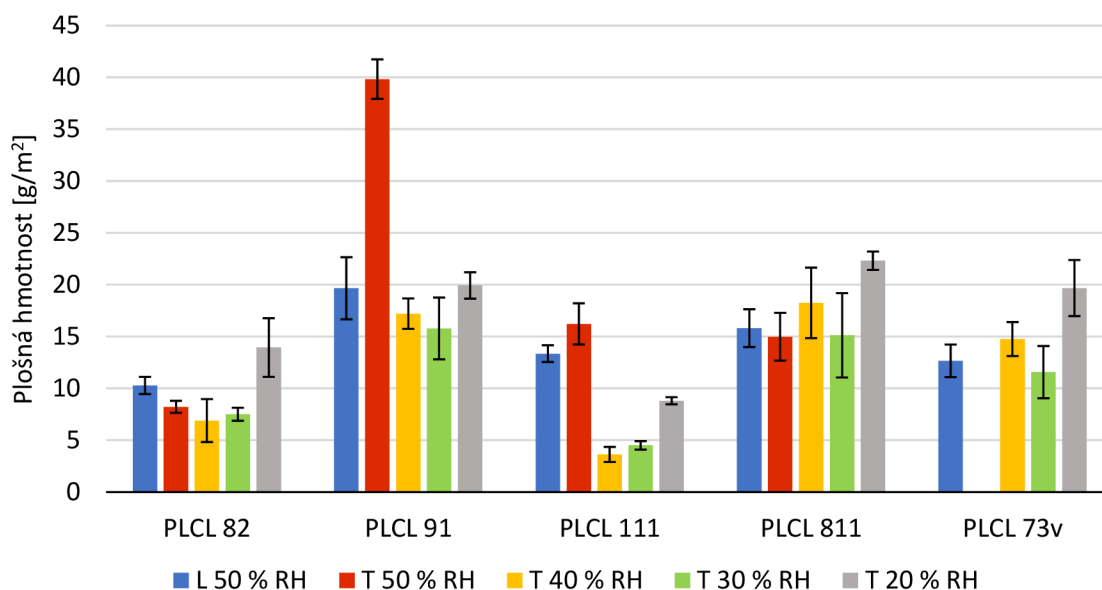
3.2 Výsledky a diskuze

Tato kapitola udává výsledky získané z experimentu a charakterizací vyrobených vlákenných vrstev a snaží se diskutovat a vysvětlit jejich příčiny a trendy.

3.2.1 Průběh zvlákňování a plošná hmotnost vrstev

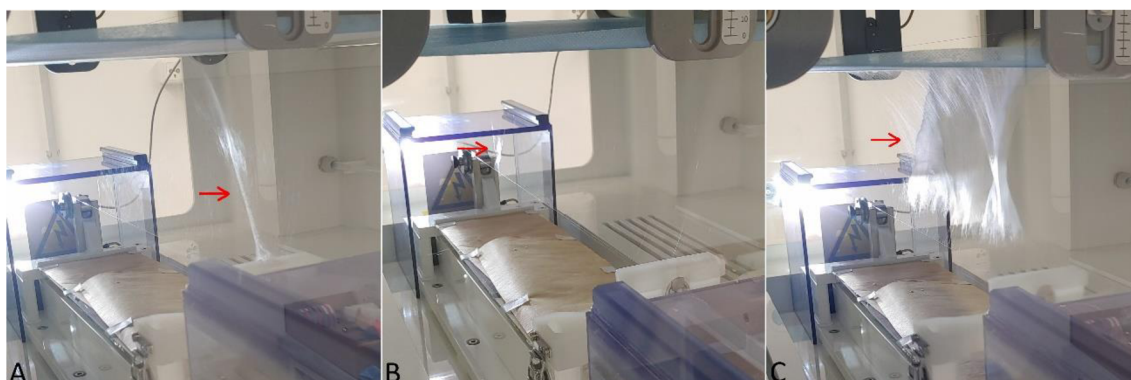
Každý polymerní roztok se choval v závislosti na relativní vlhkosti jinak. Některé roztoky měli podle plošné hmotnosti větší výrobnost (produktivitu) při nejnižší 20% RH, jiné při 50% RH. Například roztok 811 se zvlákňoval skoro dvakrát rychleji při 20% RH a vzorek připravený při těchto podmínkách má také vyšší plošnou hmotnost a u roztoku 111 byla tendence opačná a plošné hmotnosti tomu také odpovídají, viz Graf 1.

Z těchto výsledků je zřejmé, že vliv aplikované vlhkosti okolí má na proces stejnosměrného elektrického zvlákňování těchto polymerních roztoků PLCL rozdílný vliv a není možné jednoduše zaznamenat jednoznačné tendence související s hodnotou relativní vlhkosti. Je ovšem možné vyvodit, že nejnižší výrobnosti byly dosahovány pro nižší hodnoty relativní vlhkosti (20–40% RH) u vláken připravených z roztoku 111 a naopak pro vyšší relativní vlhkosti (30–50% RH) z roztoku 82. U většiny vzorků nejsou nijak statisticky významně rozdílné výrobnosti, kde jednoznačným příkladem je vzorek 811, u kterého je patrné, že relativní vlhkost téměř nemění výrobnost. Výrazně vysoká hodnota výrobnosti u vzorku 91 při 50% RH na novějším zvlákňovacím zařízení spíše nabádá k ověření takto významného rozdílu opakovaným experimentu.



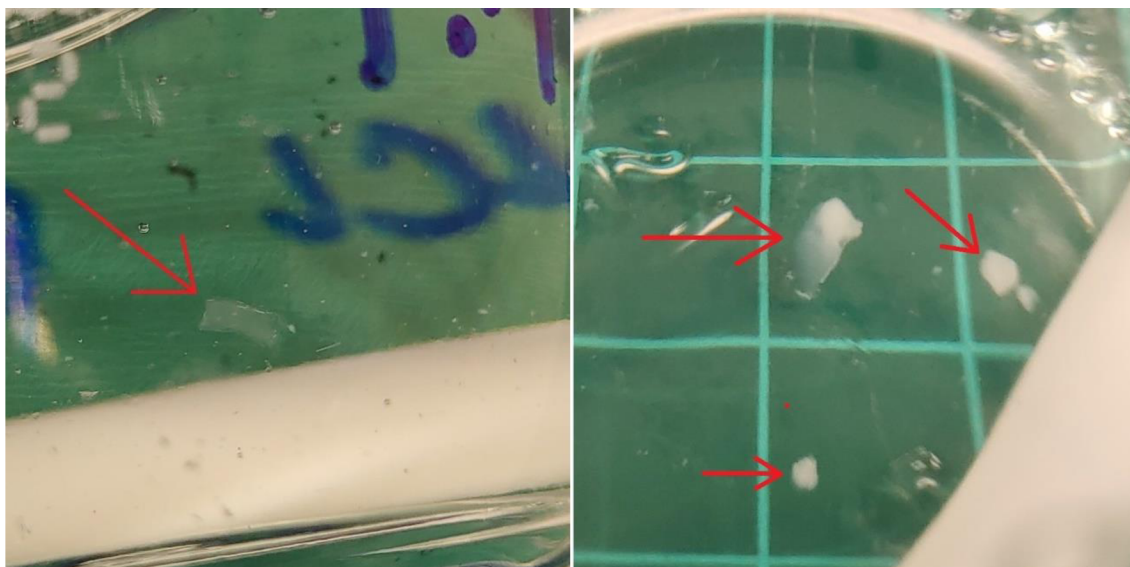
Graf 1: Sloupcový graf plošných hmotností vzorků se standardní odchylkou. Připraveno při různých relativních vlhkostech. Písmeno L označuje starší a T novější zařízení Nanospider™.

Při vlastním procesu elektrického zvlákňování byl pozorován určitý stupeň vysychání roztoků mezi elektrodou a podkladovým materiálem a kvůli tomu se na zásobníku zachytával „vous“, který bylo potřeba odstraňovat. Tento jev byl při 20% RH pozorován v největší míře u roztoku 82, méně pak u roztoků 111 a 811 a při 30% a 40% RH se vous objevoval opět u roztoku 82, dále u 91 a 73v a u roztoků 811 a 111 nebyl vous skoro žádný. Při 50% RH se nejvíce projevilo vysychání u roztoku 73v, kde bylo tak rozsáhlé, že nanovlákná ani „nedolétla“ na spunbond, tvořil se velmi hustý „vous“, viz Obrázek 8, a vznikala nehomogenní vrstva nanovláken na podkladovém materiálu, kterou nebylo možné plnohodnotně dále hodnotit.



Obrázek 8: Porovnání vysychání při zvlákňování z polymerních roztoků (A) 82–20% RH, dochází k tvorbě malého „vousu“, který se držel spíše na zásobníku a neovlivňoval výslednou nanovláknennou vrstvu, (B) 73v–20% RH, skoro žádný vous a (C) 73v–50% RH, velmi hustý vous visící z podkladové netkané textilie, znemožňující měřit plošnou hmotnost vzorku. Červené šipky označují nestandardní tvorbu vousů z vláken při elektrických zvlákňováních.

Po několikahodinovém odstupu od přípravy polymerních roztoků byl v rozpouštědlovém systému 111 pozorován vznik či spíše zůstatek granulátu PLCL ve formě mléčně bílých vloček, viz Obrázek 9. Ty byly odfiltrovány a podrobeny analýze FTIR, viz kapitola 3.2.4.



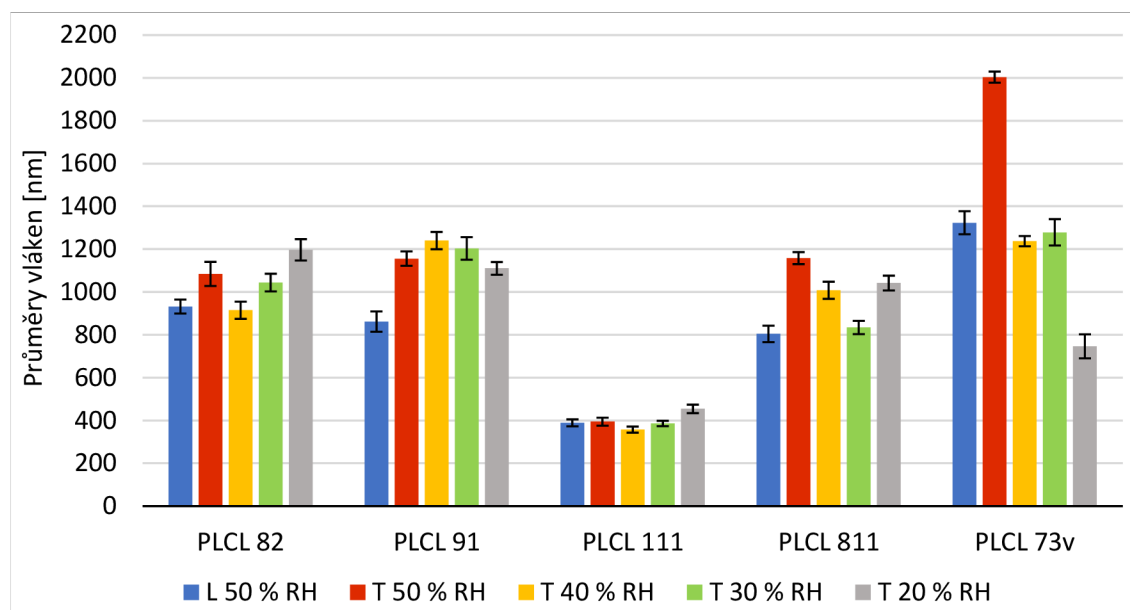
Obrázek 9: Sražené vločky v rozpouštědlovém systému aceton/kyselina octová/kyselina mravenčí.

3.2.2 Průměry vláken PLCL

Naměřené průměrné průměry vláken PLCL potvrdily, že je vlhkost nezanedbatelně ovlivňuje, viz Graf 2. Vlákná z některých rozpouštědlových systémů reagovala méně a některá více. Vlákná zvlákněná ze systému 111 byla vlhkostí ovlivněna poměrně málo a průměr se při 50%, 40% a 30% RH pohyboval kolem 350–400 nm a rozdíly byly statisticky zanedbatelné. Jediná výjimka u tohoto systému se objevila u 20% relativní vlhkosti, kde byl průměrný průměr vláken roven přibližně 450 nm, což je statisticky nezanedbatelný rozdíl. Vlákná připravená z rozpouštědlových systémů 91, 811 a 73v vykazují spíše tendenci poklesu průměrného průměru při snižující se relativní vlhkosti okolního vzduchu, vezmeme-li v potaz porovnání 50% s 20% RH a 40% s 30% RH z důvodu jiné šarže kopolymeru PLCL při jednotlivých experimentech. Zajímavý je výsledek u vláken z rozpouštědel 82, kde se projevuje spíše zvětšení průměru vláken s klesající RH.

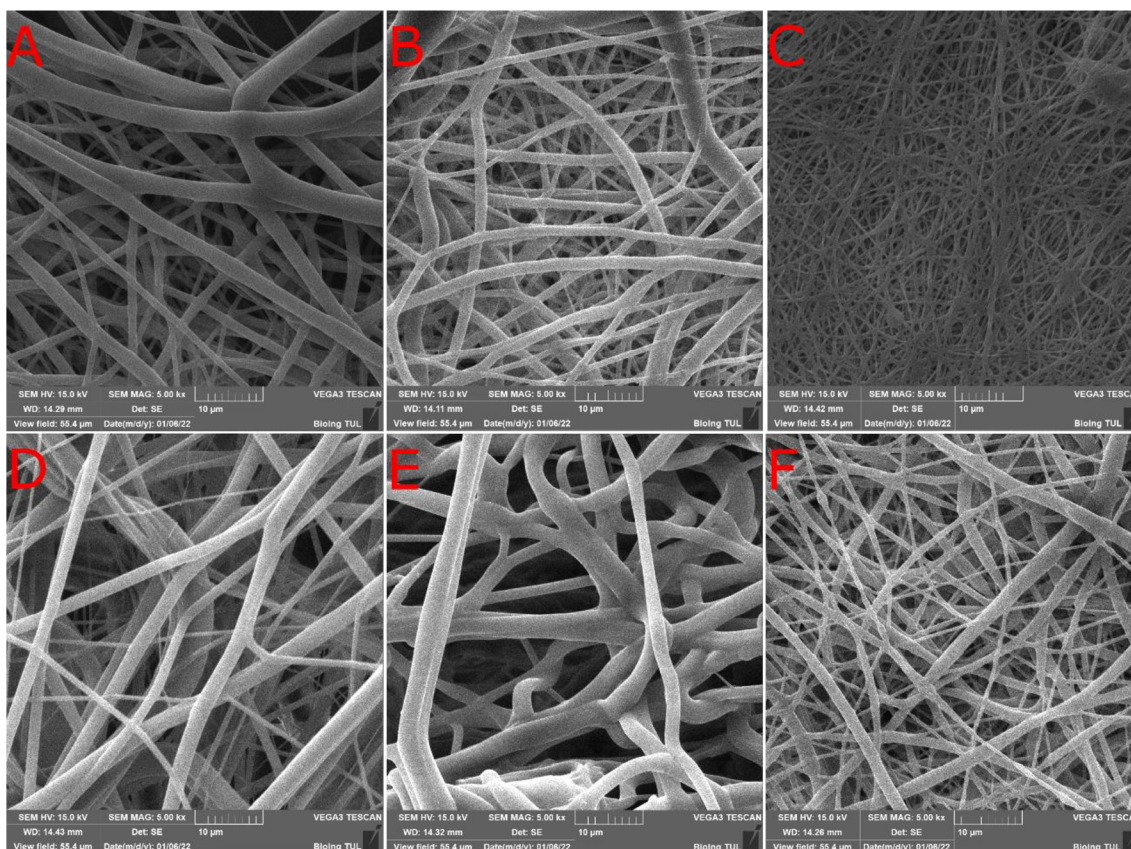
Z výsledků je zřejmé, že vliv změny relativní vlhkosti na zvláknění jednoznačně souvisí s charakteristikou rozpouštědlového systému, avšak aby bylo možné vyvodit jednoznačné obecné závěry, je nutné ve studiu této problematiky pokračovat a

tomuto jevu se věnovat podrobněji i pro roztoky ze samotných rozpouštědel namísto na popis složitějšího chování rozpouštědlových směsí. Histogramy průměrů vláken jsou v příloze A. Na Obrázku 10 je výběr snímků vláken, další pak v příloze B.



Graf 2: Histogram průměrných průměrů vláken PLCL s intervalem spolehlivosti jako chybové úsečky. Zvlákňováno při různých relativních vlhkostech okolního prostředí. Písmeno L označuje starší a T novější zařízení Nanospider™.

Předpoklad, že by obecně vyšší výrobnost mohla souviset s tvorbou větších průměrů vláken a naopak je možné přisoudit vzorkům 111, kde bylo při relativních vlhkostech nižších jak 50 % dosahováno nejmenších průměrů a zároveň nejnižších výrobností. Avšak tento trend je vyvrácen vzorky z rozpouštědlové směsi 82, který měl pro 30–50% RH výrazně menší výrobnost a přitom průměry vláken nebyly výrazně menší než u ostatních rozpouštědlových systémů s výjimkou 111. Nebyla proto jednoznačně prokázána obecná souvislost mezi velikostí průměru připravovaných vláken a výrobností. To naznačuje, jak složité jsou procesy ovlivňování elektrického zvlákňování kombinací různých rozpouštědel a vzdušné vlhkosti.



Obrázek 10: Snímky polymerních vláken PLCL ze skenovacího elektronového mikroskopu při zvětšení 5000 \times . Zvlákňováno na novějším zařízení Nanospider™ při 50% RH pro A–E a při 20% RH pro F. (A) Vlákná PLCL z rozpouštědlového systému 82, (B) z 91, (C) ze 111, (D) z 811 a (E, F) z 73v. Na (A, B, C, D, F) je vidět, že jsou vlákna pravidelná, nelepí se na sebe. (A) dokazuje, že vlákna jsou nejmenší ze všech rozpouštědlových směsí a (E, F) slouží k porovnání výsledných vláken ze směsi 73v, kdy při 50% RH se na sebe vlákna lepila a měla velký průměr a při 20% RH se vlákna nelepila a byla pravidelná.

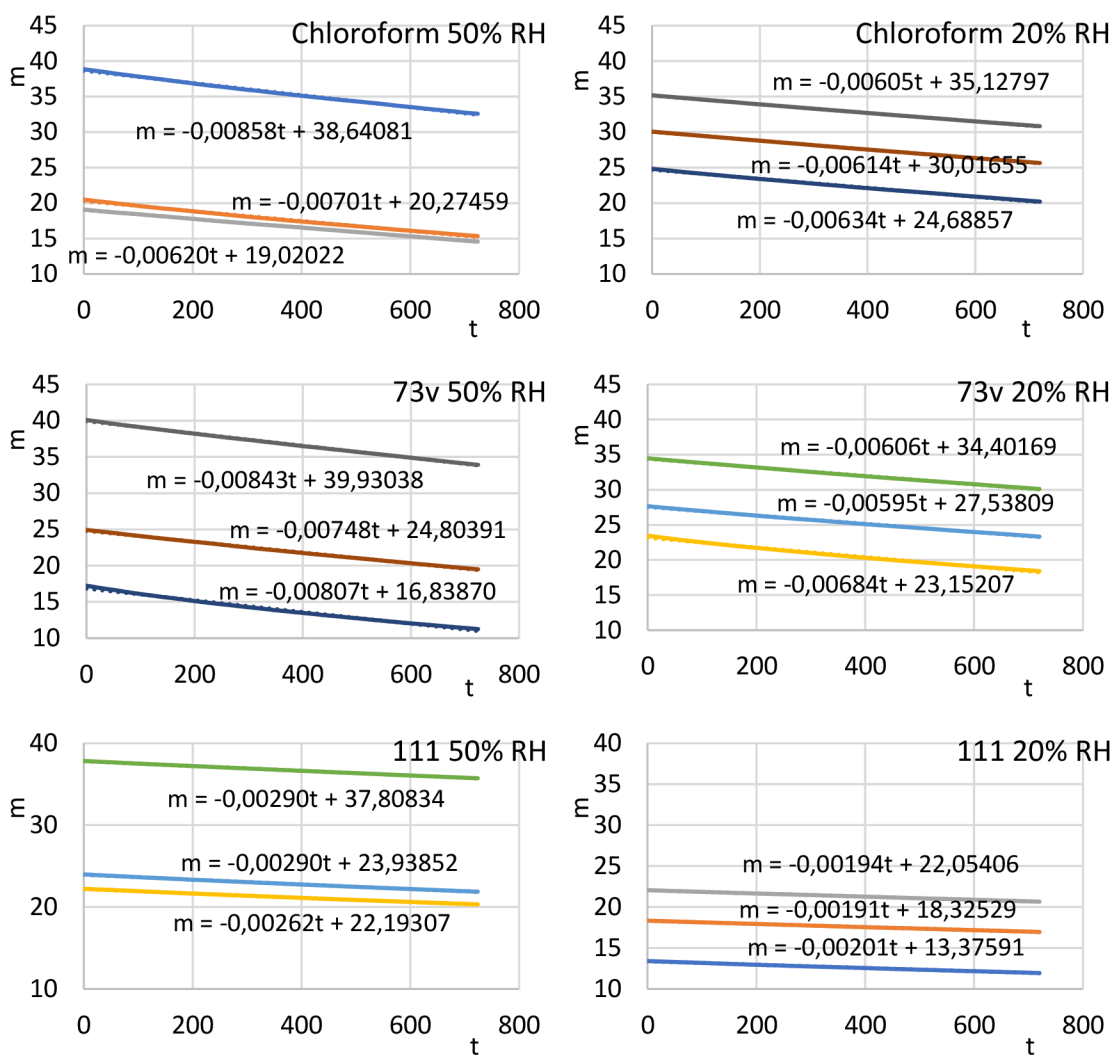
3.2.3 Vypařování rozpouštědel

Podle předpokladu bylo odpařování chloroformu a rozpouštědlových systémů 111 a 73v lineární. Lineární regresí (Graf 3) tedy byly získány lineární rovnice pro závislost vývoje hmotnosti na čase, viz Obrázek 11. Směrnice u absolutních členů lineárních rovnic uvedených na Obrázku 11 udávají rychlost odpařování rozpouštědel jako změnu hmotnosti za čas v jednotkách $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$. Průměrné hodnoty koeficientů k jsou uvedeny v Tabulce 3 a jasně z nich vyplývá, že všechna rozpouštědla se vypařovala rychleji při 50% relativní vlhkosti bez ohledu na jejich mísitelnost s vodou. Rychlost odpařování byla při vyšší RH větší přibližně 1,17krát u chloroformu, 1,27krát u rozpouštědlového systému 73v a 1,44krát u systému 111.

Tabulka 3: Průměrné hodnoty koeficientů z lineární regrese pro 50% a 20% RH a jejich standardní odchylky. Koeficienty udávají změnu hmotnosti rozpouštědel za čas.

Rozpouštědlový systém	$k \pm SD$ [$\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$]; 50% RH	$k \pm SD$ [$\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$]; 20% RH
chloroform	$-7,26 \pm 0,99$	$-6,18 \pm 0,12$
DCM / DMF; 73v	$-7,99 \pm 0,39$	$-6,28 \pm 0,40$
aceton / kyselina octová / kyselina mravenčí; 111	$-2,81 \pm 0,13$	$-1,95 \pm 0,04$

Proces vypařování zřejmě souvisí s difuzí rozpouštědla do okolního prostředí. Důležitá se zdá i mísitelnost rozpouštědla s vodou, jelikož rychlost odpařování směsi 111, která má všechny složky mísitelné s vodou, viz [38], byla vlhkostí ovlivněna nejvíce. K difuzi ale dochází, i když nejsou kapaliny s vodou mísitelné. Obsah vody se samozřejmě v okolí zvyšuje s rostoucí relativní vlhkostí. Vypařování je jistě ovlivňováno teplotou, prouděním vzduchu a vlhkostí vzduchu, přičemž první dva parametry byly zachovávané na stejné hodnotě. Pokud by nastal jev srážení vzdušené vlhkosti na povrchu vláken, pak je difuze rozpouštědel skrze kapalinu nutně zcela jiná než skrze plyn. Difuzivita se zdá být důležitým parametrem, který by mohl poukazovat na rozdílnost v tomto chování pro různá rozpouštědla. Pro kapaliny nejsou jednoznačně tabelována data jejich difuze do vzduchu, ale z publikací [45,46] je zřejmé, že difuze kyselin do vzduchu je několikanásobně nižší, než difuze chloroformu, což vysvětluje i jeho rychlejší vypařování. Vysvětlení vlivu vzdušné vlhkosti na proces vypařování není zcela zřejmé a vyžaduje mnohem hlubší studium.

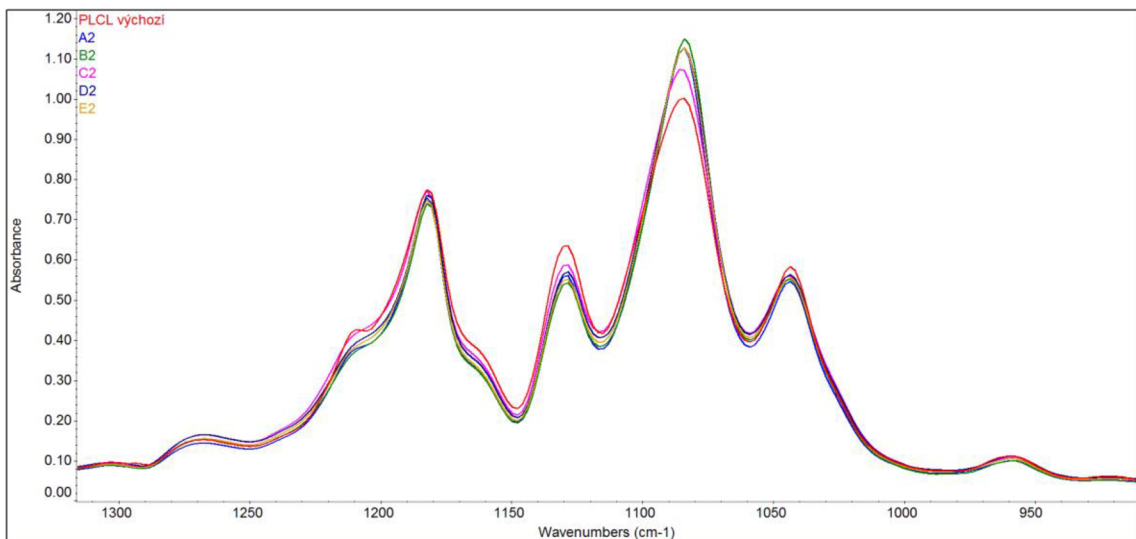


Graf 3: Grafy závislosti hmotností na čase při vypařování rozpouštědel. Horizontální osa „t“ znázorňuje čas v sekundách, vertikální osa „m“ pak hmotnost v gramech. Od shora jsou postupně závislosti chloroformu a rozpouštědlových systémů 73v a 111. Nalevo jsou data pro 50% RH a napravo pro 20% RH.

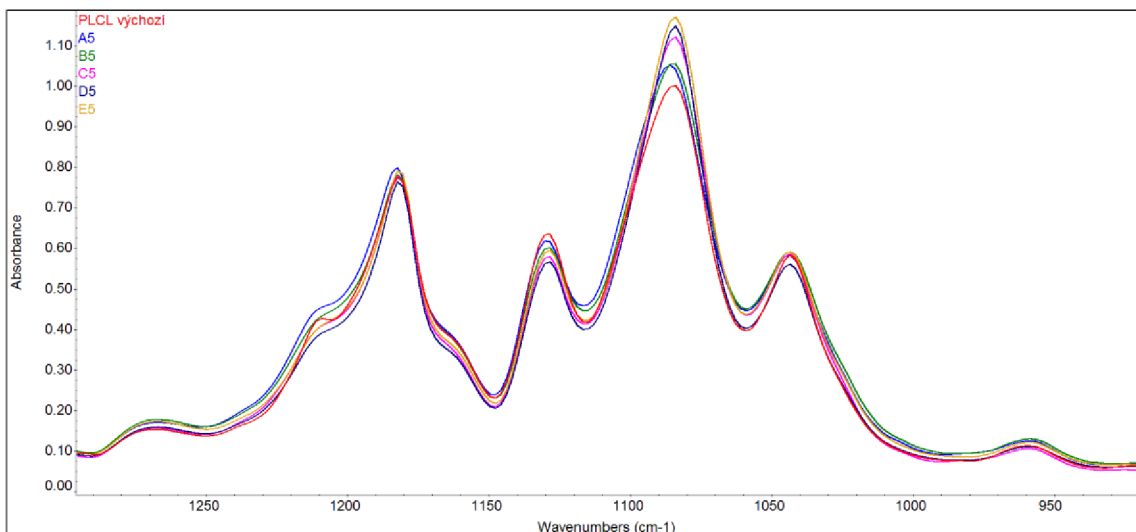
3.2.4 Infračervená spektroskopie

FTIR analýza všech vzorků a granulí PLCL vyvrátila domněnku, že by rozpuštění kopolymeru v jednotlivých rozpouštědlových systémech a následné elektrické zvláknování polymerních roztoků při různých vzdušných vlhkostech mohlo výrazněji ovlivnit vnitřní strukturu či chemické složení. Pokud by docházelo ve vláknech k masivní degradaci polymeru, a tudíž vzniku více koncových $-OH$ a $-COOH$ skupin, měly by tyto skupiny větší intenzitu maxim absorpance než výchozí granule PLCL. Výřezy z výsledků na Grafech 4 a 5 a celé výsledky v příloze C ukazují, že se chemické složení vláken zvlákněných při 20% a 50% relativní vlhkosti prostředí nijak zvláště nelišilo oproti výchozím granulím PLCL. Jediný malý rozdíl, který se dá pozorovat,

je v oblasti přibližně $1220\text{--}1205\text{ cm}^{-1}$. Tento rozdíl by mohl být pravděpodobně způsoben odlišnou volností řetězců PLCL ve vláknech a granulích, a tudíž jejich mírně jiným typickým uspořádáním v prostoru. Polymerní makromolekuly ve vláknech byly nataženy v rámci velmi krátkého časového úseku, a proto by řetězce mohly mít snížený počet svých možných konfigurací v prostoru. Podle tabulky v [47] charakterizuje vlnové číslo $1210\text{--}1163\text{ cm}^{-1}$ esterovou vazbu a PLCL je polyester. Je tedy patrné, že ve vláknech dochází k omezené vibraci esterových vazeb způsobující popisovaný rozdíl mezi vlákny a granulemi PLCL.

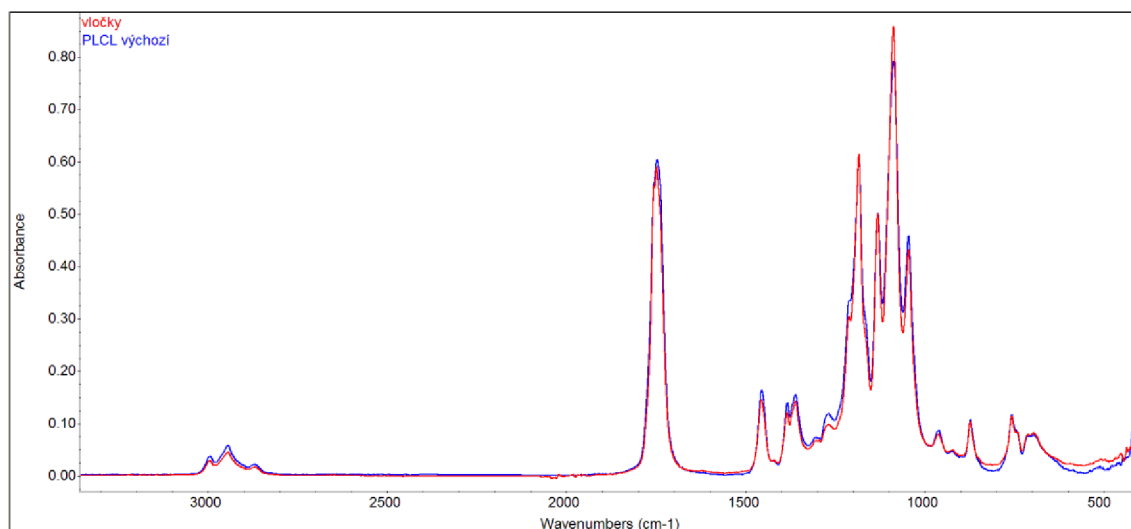


Graf 4: Výřez výsledků analýzy FTIR (závislosti absorbance vzorku na vlnovém čísle) pro 20% RH. Výchozí granule jsou označeny jako „PLCL výchozí“ a A2, B2, C2, D2, E2 pak postupně značí vlákna z rozpuštědlových systémů 111, 811, 82, 91 a 73v. Vzorky z novějšího zařízení Nanospider™.



Graf 5: Výřez výsledků analýzy FTIR (závislosti absorbance vzorku na vlnovém čísle) pro 50% RH. Výchozí granule jsou označeny jako „PLCL výchozí“ a A5, B5, C5, D5, E5 pak postupně značí vlákna z rozpuštědlových systémů 111, 811, 82, 91 a 73v. Vzorky z novějšího zařízení Nanospider™.

Infračervenou spektroskopií bylo také prověřeno chemické složení vysrážených nebo nerozpuštěných vloček v rozpouštědlovém systému 111. Závislost absorbance na vlnovém čísle je stejná jako u granulí PLCL, viz Graf 6. Nejedná se tedy o delší části v řetězci tvořené pouze jedním komonomerem, ale o celé makromolekuly PLCL. Je možné, že se jedná o kopolymery s větší molekulovou hmotností, které se hůře rozpouštějí. Taková hypotéza by potřebovala být dále ověřena analýzou GPC ke zjištění molekulových hmotností vloček.

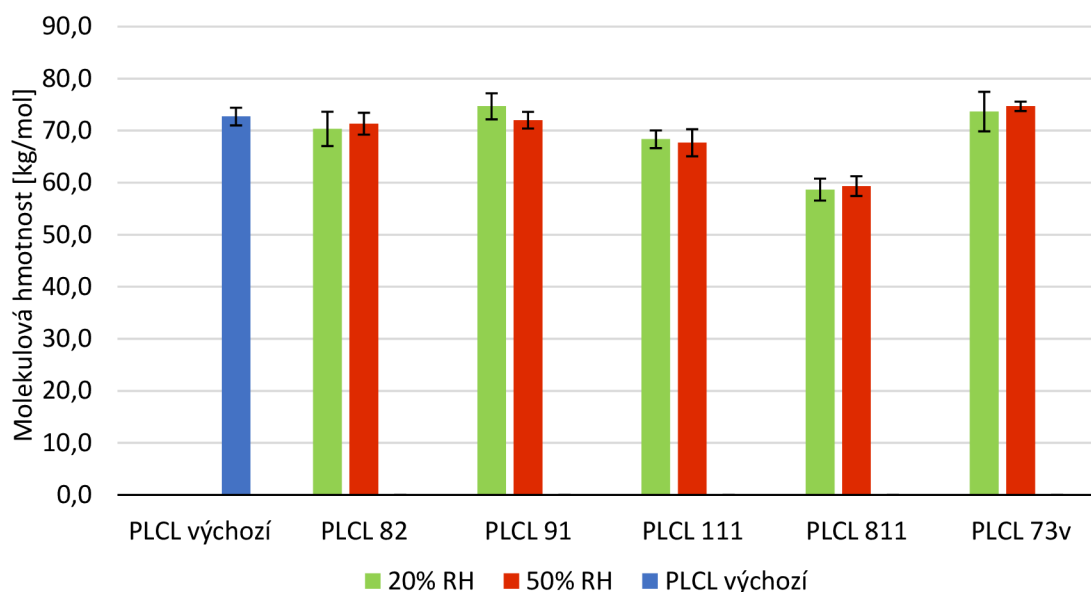


Graf 6: Porovnání závislosti absorbance vzorku na vlnovém čísle pro výchozí granule PLCL a vysrážené vločky v polymerním roztoku PLCL v rozpouštědlovém systému 111.

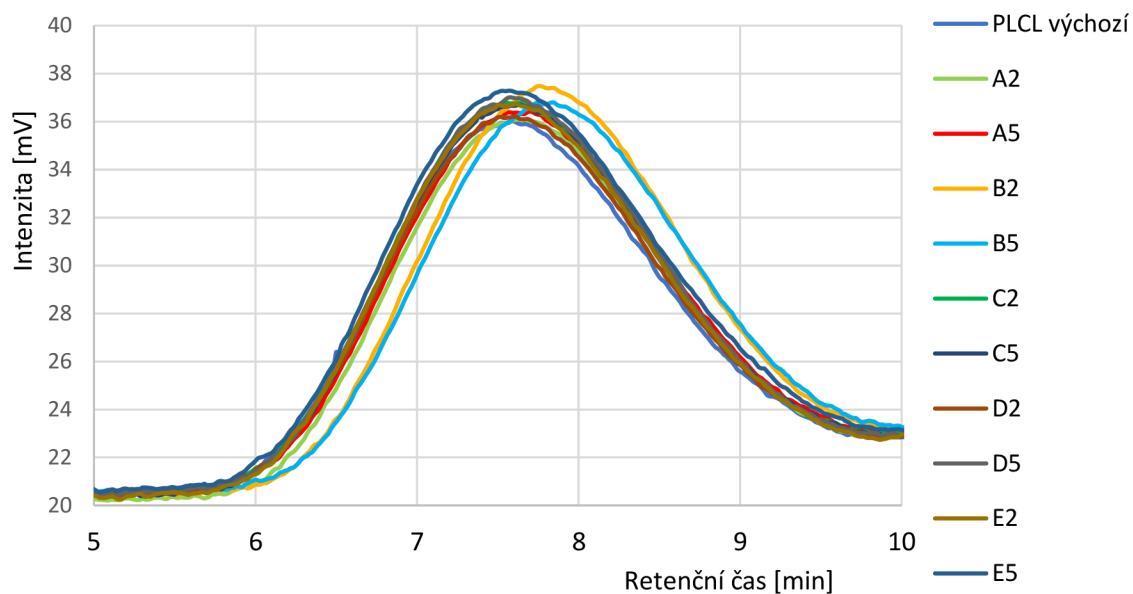
3.2.5 Gelová permeační chromatografie

Pokud by kopolymer PLCL v jednotlivých rozpouštědlových směsích degradoval, docházelo by ke snížení molekulové hmotnosti. Materiály zvlákněné z rozpouštědlových systémů 82, 91 a 73v měli průměrnou hmotnostně střední molekulovou hmotnost v rámci chyby přibližně stejnou jako výchozí granule PLCL ($72,7 \pm 1,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) u obou měřených relativních vlhkostí, viz Graf 7. To znamená, že řetězce PLCL nebyly v daných rozpouštědlech degradovány. To ovšem neplatí pro rozpouštědlové systémy 111 a 811. Molekulová hmotnost kopolymeru PLCL zvlákněného ze směsí 111 a 811 je $68,3 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, respektive $58,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ při 20% RH a $67,7 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, respektive $59,3 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ při 50% RH. Ukazuje se tedy, že k výrazné degradaci kopolymeru dochází ve směsi rozpouštědel chloroform, ethanol a kyselina octová v poměru 8:1:1 a k mírné degradaci ve směsi acetonu a kyselin mravenčí a octové v poměru 1:1:1. Toto zjištění je potvrzeno i Grafem 8, kde je vidno, že kratší řetězce PLCL ve vláknech z obou zmíněných systémů rozpouštědel

potřebovaly na průchod porézní gelové kolony delší retenční čas. Degradace je tedy velmi pravděpodobně způsobena obsahem kyselin mravenčí a octové ve zvláknovacích polymerních roztocích. Zajímavé je, že řetězce PLCL byly degradovány méně v rozpouštědlovém systému s vyšší koncentrací karboxylových kyselin. Také se ukazuje, že relativní vlhkost okolí neovlivňuje v rámci standardní odchylky molekulovou hmotnost makromolekul.



Graf 7: Porovnání průměrných hmotnostně středních molekulových hmotností se standardní odchylkou všech vzorků vláken PLCL zvlákněných při 20% a 50% RH na novějším zařízení Nanospider™.



Graf 8: Graf průměrů závislosti intenzity rozptýleného světla na retenčním čase. Intenzita je úměrná množství řetězců o dané molekulové hmotnosti. Granule PLCL jsou označeny jako „PLCL výchozí“ a písmena A, B, C, D, E značí postupně vlákna ze směsí rozpouštědel 111, 811, 82, 91 a 73v. Čísla 2 a 5 ve zkratkách znamenají 20%, respektive 50% RH. Pouze vzorky z novějšího zařízení Nanospider™.

Degradace kopolymeru PLCL v roztocích obsahující kyseliny octovou a mravenčí může být odůvodněna publikacemi, které poukazují na degradaci samotného polykaprolaktonu v roztocích s těmito karboxylovými kyselinami, viz například [48,49]. PLCL zřejmě degradaci v těchto kyselinách podstupuje a je třeba se při práci s takovými polymerními roztoky na tento problém soustředit, což znamená věnovat se stáří roztoků a přesnému opakování přípravy co se týče jak objemových, tak časových nastavení. Na druhou stranu je využití karboxylových kyselin z hlediska elektrického zvláknování, zdravotních rizik i ohleduplnosti k životnímu prostředí lepší než využívání chloroformu, dimethylformamidu a podobných rozpouštědel.

3.2.6 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Analýzou DSC bylo zjištěno, že všechny zvlákněné vzorky i výchozí granule PLCL obsahují ve své vnitřní struktuře dva endotermní peaky (maxima) s odlišnými entalpiemi, viz Grafy 9, 10 a další v příloze D a Tabulka 4. První maximum se u všech vzorků objevovalo přibližně kolem teploty 55 °C a druhé maximum kolem teploty 96 °C. U výchozího PLCL se první peak také utvořil kolem teploty 55 °C, avšak druhé maximum až kolem teploty 111 °C, což je snad způsobeno rigidnějšími řetězci a tepelnou historií z výroby kopolymeru. Polykaprolakton má teplotu tání 56–65 °C a polylaktid 130–180 °C, viz kapitoly 2.4 a 2.5. Z výsledků DSC by se dalo odvodit, že vzorky i granule PLCL obsahují dostatečně dlouhé úseky segmentů jak ϵ -kaprolaktonu tak kyseliny mléčné, aby byly schopny krystalizovat. První peak by mohl patřit krystalické fázi segmentů ϵ -kaprolaktonu a druhé maximum pak krystalickým úsekům z obou typů segmentů, protože je T_m mezi teplotou tání PLA a PCL. Začátek skelného přechodu vychází přibližným odhadem na teplotu 11–15 °C.

Zajímavé je, že po zchlazení granulí PLCL a provedení druhého ohřevu obě dvě maxima vymizela, viz D. 9 v příloze D. Je možné, že tento typ PLCL není schopen při ochlazování 10 °C·min⁻¹ krystalizovat. Granule jsou tedy zřejmě vyráběny jinak než z taveniny, pravděpodobně spíše vysrážením z roztoku, kde dochází k vypařování rozpouštědla delší dobu a tím je umožněno řetězcům krystalizovat.

Autoři článku [28] studovali statistický kopolymer PLCL připravený vlastní syntézou a analýza DSC jim ukázala pouze jeden peak kolem 110 °C, což odpovídá jejich předpokladu, že krystalizují pouze segmenty kyseliny mléčné, které jsou dostatečně

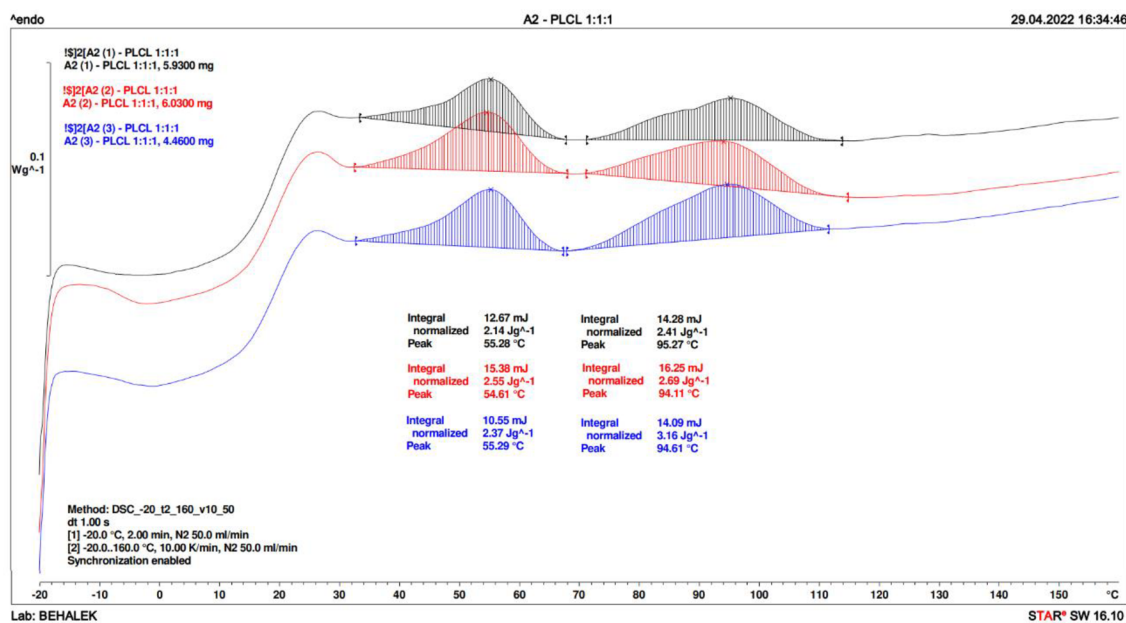
dlouhé, nikoliv však krátké segmenty ϵ -kaprolaktonu. V této bakalářské práci studovaný kopolymer PLCL očividně obsahuje dostatečně dlouhé úseky ϵ -kaprolaktonu, které krystalizují. Kopolymer tudíž není typicky statistický, ale spíše blokový.

Jelikož není známa hodnota entalpie pro 100% krystalinitu tohoto kopolymeru PLCL, není možné určit krystalinitu jednotlivých vzorků. Z hodnot entalpií se alespoň dá odhadnout míra uspořádanosti řetězců v jednotlivých vláknech. Podle hodnot v Tabulce 4 vychází, že nejvíce uspořádané řetězce při 20% RH byly ve vláknech zvlákněných ze směsi 111 a nejméně ze směsi 73v. Při 50% RH jsou nejuspořádanější řetězce ze směsi 82 a dále 91 a 111, nejméně ze směsi 811. Zde je nutné poznamenat, že vnitřní uspořádání v elektricky zvlákněných nanovlákněch může souviset s jejich průměry. Právě z roztoku 111 vznikají nejmenší průměry vláken. Pozoruhodné je, že uspořádanost úseků ϵ -kaprolaktonu (1. peak) nemusí nutně znamenat i uspořádanost úseků kyseliny mléčné (2. peak) a naopak, což je například vidět při porovnání entalpií pro vlákna připravená při 20% RH z rozpouštědlových systémů 91 a 811.

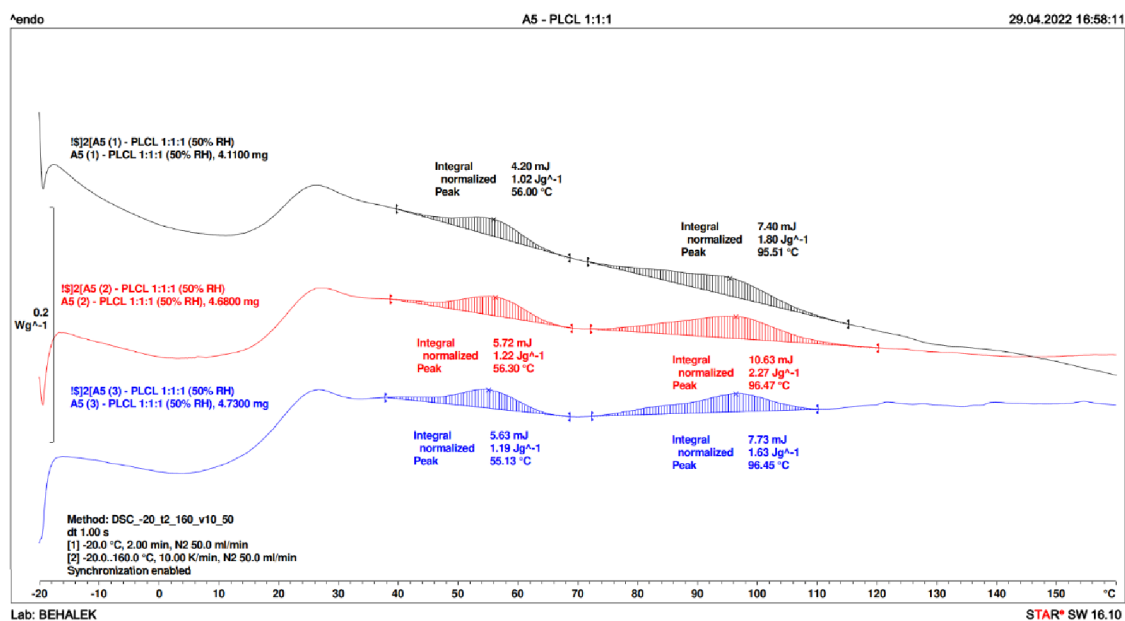
Pro některé vzorky také platí, že vlákenná vrstva není, co se týče uspořádanosti vnitřní struktury, homogenní. Čím vyšší je relativní chyba entalpie, tím nižší je homogenita. Tento jev je nejvíce znatelný při 20% RH u vláken ze směsi 811 u 1. maxima a při 50% RH u vláken ze směsi 82 u 2. maxima. To může být způsobeno různou homogenitou rozložení komonomerů v kopolymeru v rámci jedné vrstvy způsobené jejich různou reaktivitou při syntéze PLCL. Určitý stupeň nehomogenity se tedy pravděpodobně vyskytuje u všech vzorků a je do tohoto experimentu vložen už samotnou výrobou vstupních granulí PLCL, viz DSC granulí PLCL v D. 10 v příloze D.

Tabulka 4: Průměrné hodnoty entalpií se směřodatnou odchylkou pro výchozí PLCL a vzorky vláken z novějšího Nanospideru™ zvlákněné při 20% a 50% RH.

Rozp. systém	Entalpie ± SD [J·g ⁻¹]; 20% RH		Entalpie ± SD [J·g ⁻¹]; 50% RH	
	1. peak	2. peak	1. peak	2. peak
82	0,97 ± 0,10	1,27 ± 0,25	1,54 ± 0,17	1,37 ± 0,65
91	0,53 ± 0,02	1,30 ± 0,28	1,28 ± 0,21	1,98 ± 0,21
111	2,35 ± 0,17	2,75 ± 0,31	1,14 ± 0,09	1,90 ± 0,27
811	0,96 ± 0,31	1,32 ± 0,28	0,67 ± 0,08	0,88 ± 0,08
73v	0,49 ± 0,05	0,69 ± 0,12	0,89 ± 0,21	0,73 ± 0,14
Výchozí PLCL	1,21 ± 0,24	5,25 ± 0,31		



Graf 9: Výsledek analýzy DSC pro vlákna PLCL připravená při 20% RH z rozpouštědlové směsi 111 na novějším zařízení Nanospider™. Pružovaně jsou zvýrazněny oblasti peaků, ze kterých byla integrací počítána entalpie.



Graf 10: Výsledek analýzy DSC pro vlákna PLCL připravená při 50% RH z rozpouštědlové směsi 111 na novějším zařízení Nanospider™. Pruhovaně jsou zvýrazněny oblasti peaků, ze kterých byla integrací počítána entalpie.

3.3 Souhrnná diskuze výsledků

Elektrické zvlákňování kopolymeru PLCL je velmi významně ovlivňováno použitým rozpouštědlovým systémem a nastavenou vzdušnou vlhkostí. Z výsledků experimentů provedených v rámci této bakalářské práce je zřejmé, že volba rozpouštědlové směsi může mít při zachování konstantních procesních parametrů vliv jak na průměry vláken, tak na výrobnost a vnitřní strukturu výsledného nanovláknenného materiálu. Studium vlivu vzdušné vlhkosti jasně naznačuje, že některé polymerní roztoky jsou citlivější na změnu jejich hodnot a některé méně. Zejména rozpouštědlový systém 73v složený z dichlormethanu a dimethylformamidu v poměru 7:3 v/v prokazoval již v průběhu procesu elektrického zvlákňování výrazné změny ve svém chování vzhledem ke změnám vzdušné vlhkosti. Je možné se domnívat, že příliš rychlé vysychání tohoto polymerního roztoku při 50% RH by mohlo mít příčinu jak v rychlém vypařování systému 73v, viz kapitola 3.2.3, tak v nejvyšším povrchovém napětí polymerního roztoku, viz Tabulku 2 v kapitole 3.1.2, jelikož molekuly rozpouštědel mají s rostoucím povrchovým napětím větší tendenci tvořit objekty s menším povrchem, a tudíž horší interakci s polymerními řetězci. Naopak u rozpouštědlového systému 111 tvořeného acetonem a kyselinami octovou a mravenčí v hmotnostním poměru 1:1:1 nebyl výrazný vliv na chování při zvlákňování se změ-

nou vlhkosti pozorován, ani co se týče výrobnosti a průměrů vláken. Vlákná vyrobená ze systému 111 také vykazovaly nejnižší hodnoty průměrů, což by se mohlo pravděpodobně odůvodnit také tím, že dle Tabulky 2 by měl tento systém disponovat oproti ostatním systémům mnohem vyšší relativní permitivitou a také nízkým pH zvyšujícím konduktivitu roztoku, což by mohlo mít za následek vyšší hustotu elektrického náboje na polymerních tryskách a výrazné bičování, a proto malé průměry vláken, jak je vysvětleno v kapitole 2.3.2.

Analýzy FTIR, DSC a GPC poukázaly na velmi zajímavé skutečnosti, které je třeba dále ve vývoji elektricky zvlákněných materiálů z PLCL sledovat. Míra degradace v roztocích obsahujících karboxylové kyseliny musí být více prostudována, avšak analýzou GPC bylo jednoznačně dokázáno, že řetězce PLCL v těchto roztocích degradují, podobně jako je tomu u PCL. Analýza DSC naznačuje blokové uspořádání kopolymeru, které je pravděpodobně mimo jiné způsobeno různou reaktivitou vstupujících komonomerů při výrobě. Celkovým snížením teploty tání pak upozorňuje na směsný charakter vnitřní struktury krystalických oblastí. Zároveň byla při DSC analýze granulí PLCL při porovnání prvního a druhého ohřevu pozorována složitost krystalizace tohoto kopolymeru, která se nedá srovnat se standardními polymery a zřejmě bude velmi závislá na technologických podmínkách zpracování studovaného kopolymeru PLCL.

4 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo studovat vliv zvoleného rozpouštědlového systému a vzdušné vlhkosti na proces stejnosměrného elektrického zvlákňování, které probíhalo na zařízení Nanospider™. V průběhu experimentu bylo vyzkoušeno pět různých rozpouštědlových systémů a 20%, 30%, 40% a 50% relativní vlhkost. Vyrobené nanovláknenné vrstvy byly podrobeny několika charakterizacím.

Výsledky jasně ukazují, že rozpouštědlový systém má výrazný vliv na plošnou hmotnost, tedy výrobnost výsledných nanovláknenných materiálů. Výrobnost byla ovlivněna i vzdušnou vlhkostí, ale u každého rozpouštědlového systému jinak. Výrobnost vláken se zdá být nejnižší pro nižší vlhkosti u rozpouštědlového systému aceton, kyselina octová a kyselina mravenčí (111) v hmotnostním poměru 1:1:1 a naopak pro vyšší vlhkosti u systému chloroform a ethanol (82) v poměru 8:2. U ostatních systémů nebyla výrobnost statisticky výrazně ovlivněna vzdušnou vlhkostí. Ačkoliv by se dalo předpokládat, že vyšší výrobnost bude obecně souviset s vyššími průměry vláken, tak tomu tak není.

Průměry vláken PLCL byly prokazatelně ovlivněny vzdušnou vlhkostí i zvoleným rozpouštědlovým systémem. Vlákna vyrobená ze systému rozpouštědel 82 vykazují spíše zmenšení průměrů s rostoucí vzdušnou vlhkostí a vlákna ze zbylých systémů tendenci opačnou, s výjimkou vláken ze systému 111, jejichž průměr byl vzdušnou vlhkostí ovlivněn velmi málo až zanedbatelně a také byl nejnižší ze všech.

Provedené analýzy poskytly velmi zajímavé výsledky. Analýza infračervenou spektroskopii ověřila, že při rozpouštění kopolymeru PLCL v rozpouštědlových systémech a při elektrickém zvlákňování polymerních roztoků nedochází k výrazné změně chemického složení. Jediný malý rozdíl byl pozorován u esterových vazeb uhlíku a kyslíku, který byl zřejmě způsoben jejich rozdílnou volností a vibracemi ve vláknech oproti granulím PLCL. Bílé vločky v rozpouštědlovém systému 111 odpovídají chemickým složením kopolymeru PLCL, jedná se tedy pravděpodobně o nerozpuštěné delší řetězce s vyšší molekulovou hmotností. Analýza GPC poukázala na skutečnost, že jednoznačně dochází k degradaci řetězců PLCL v roztocích obsahujících karboxylové kyseliny octovou a mravenčí, podobně jako se děje u polylaktonu. Analýza DSC ukázala dva samostatné peaky při různých teplotách, což

naznačuje blokový charakter použitého kopolymeru PLCL. Zajímavá je skutečnost, že dle analýzy DSC krystalizují dvě různé oblasti řetězců. První pravděpodobně tvořená pouze segmenty ϵ -kaprolaktonu a druhá směsí ϵ -kaprolaktonu i kyselinou mléčnou. Dále byl pozorován určitý stupeň nehomogenity v rámci vrstvy nanovlákného materiálu, způsoben zřejmě nehomogenitou sekvence komonomerů v řetězcích PLCL. Poslední jev pozorovaný u analýzy DSC je neschopnost krystalizace použitého kopolymeru PLCL po zahřátí a následném zchlazení.

Kopolymer kaprolaktonu a kyseliny mléčné je velmi zajímavým a užitečným materiálem hlavně v medicínských aplikacích ve formě elektricky zvlákněných nanovlákných materiálů. Jeho použití v této oblasti je široké, od cévních bandáží a náhrad, až po kryty ran a nosiče buněk pro regeneraci všelijakých tkání. Pochopení vlivu procesních a materiálových podmínek při elektrickém zvláknění PLCL je velmi důležité a musí mu být věnována značná pozornost. Vnitřní uspořádanost v nanovlákněch, jejich morfologie, zastoupení defektů, porozita a další parametry totiž mohou značně ovlivnit výsledné pro PLCL unikátní vlastnosti a to zejména mechanické vlastnosti, smáčivost, biokompatibilitu a biodegradabilitu. Tyto vlastnosti dávají dostatečný důvod, aby byl tento kopolymer dále zkoumán a studován.

Seznam literatury

- [1] JENČOVÁ, Věra, Eva KUŽELOVÁ KOŠŤÁKOVÁ, Petr MIKEŠ, Věra HEDVIČÁKOVÁ a David LUKÁŠ. *Nanovlákná: Teorie, technologie a použití*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2021. ISBN 978-80-7494-539-7.
- [2] HOŠEK, Jan. *Úvod do nanotechnologie*. V Praze: České vysoké učení technické, 2010. ISBN 978-80-01-04555-8.
- [3] SINGH, Veer, Priyanka YADAV a Vishal MISHRA. Recent advances on classification, properties, synthesis, and characterization of nanomaterials. *Green Synthesis of Nanomaterials for Bioenergy Applications*. John Wiley & Sons, 2020, s. 83–97. ISBN 978-1-119-57678-5. Dostupné z: doi:10.1002/9781119576785.ch3
- [4] KŘEČKOVÁ, Václava. *Příklady využití nanotechnologií v průmyslu a spotřebitelské sféře* [online]. Praha, 2008. [cit. 2022-02-03]. Dostupné z: http://www.szu.cz/uploads/documents/cpl/Materily_ze_seminaru/Materialy_2008/kreckova_18.9.08.pdf
- [5] YONG, Ed. Carbon nanotechnology in an 17th century Damascus sword. *National Geographic* [online]. 27. září 2008. [cit. 2022-02-03]. Dostupné z: <https://www.nationalgeographic.com/science/article/carbon-nanotechnology-in-an-17th-century-damascus-sword>
- [6] DAVOODI, Pooya, Elisabeth L. GILL, Wenyu WANG a Yan Yan SHERY HUANG. Advances and innovations in electrospinning technology. *Biomedical Applications of Electrospinning and Electrospraying* [online]. Elsevier, 2021, 45–81 [cit. 2022-03-28]. ISBN 978-0-12-822476-2. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-822476-2.00004-2
- [7] Wikimedia Commons contributors. File:Electrospinning Diagram.jpg. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2008 [cit. 2022-03-28]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Electrospinning_Diagram.jpg&oldid=560154782
- [8] Wikimedia Commons contributors. File:Taylor cone photo.jpg. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2008 [cit. 2022-04-02]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Taylor_cone_photo.jpg&oldid=566618257

- [9] VALTERA, Jan, Tomas KALOUS, Pavel POKORNY, et al. Fabrication of dual-functional composite yarns with a nanofibrous envelope using high throughput AC needleless and collectorless electrospinning. *Scientific Reports* [online]. 2019, **9**(1) [cit. 2022-04-02]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-019-38557-z
- [10] POKORNY, P., E. KOSTAKOVA, F. SANETRNIK, et al. Effective AC needleless and collectorless electrospinning for yarn production. *Phys. Chem. Chem. Phys* [online]. 2014, **16**(48), 26816–26822 [cit. 2022-04-02]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/C4CP04346D
- [11] RAMAKRISHNA, Seeram, Kazutoshi FUJIHARA, Teik-Cheng LIM, Wee-Eong TEO a Zuwei MA. *An introduction to electrospinning and nanofibers* [online]. New Jersey: World Scientific Publishing, 2005 [cit. 2022-04-10]. ISBN 978-981-4479-77-6.
- [12] NEZARATI, Roya M., Michelle B. EIFERT a Elizabeth COSGRIFF-HERNANDEZ. Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology. *Tissue Engineering Part C: Methods* [online]. 2013, **19**(10), 810–819 [cit. 2022-04-25]. ISSN 1937-3384. Dostupné z: doi:10.1089/ten.tec.2012.0671
- [13] TANAKA, Kazuto, Mai TOMIZAWA a Tsutao KATAYAMA. Effect of humidity on diameter of polyamide 6 nanofiber in electrospinning process. *Mechanical Engineering Journal* [online]. 2016, **3**(6), [cit. 2022-04-22]. ISSN 2187-9745. Dostupné z: doi:10.1299/mej.16-00289
- [14] KIM, Gil-Tae, Jun-Seok LEE, Jin-Hyouk SHIN, Young-Chull AHN, Yu-Jin HWANG, Hee-Soo SHIN, Jae-Keun LEE a Chang-Mo SUNG. Investigation of pore formation for polystyrene electrospun fiber: Effect of relative humidity. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. 2005, **22**(5), 783–788 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0256-1115. Dostupné z: doi:10.1007/BF02705799
- [15] GHOBEIRA, Rouba, Mahtab ASADIAN, Chris VERCRUYSE, Heidi DECLERCQ, Nathalie DE GEYTER a Rino MORENT. Wide-ranging diameter scale of random and highly aligned PCL fibers electrospun using controlled working parameters. *Polymer* [online]. 2018, **157**, 19–31 [cit. 2022-04-22]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2018.10.022

- [16] THAMMAWONG, Chakrit, Sutawan BUCHATIP, Atitsa PETCHSUK, Pramuan TANGBORIBOONRAT, Noppavan CHANUNPANICH, Mantana OPAPRAKASIT, Paiboon SREEARUNOTHAI a Pakorn OPAPRAKASIT. Electrospinning of poly(l-lactide-co-dl-lactide) copolymers: Effect of chemical structures and spinning conditions. *Polymer Engineering & Science* [online]. 2014, **54**(2), 472–480 [cit. 2022-04-22]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.23576
- [17] MAILLEY, Domitille, Anne HÉBRAUD a Guy SCHLATTER. A review on the impact of humidity during electrospinning: From the nanofiber structure engineering to the applications. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2021, **306**(7) [cit. 2022-04-21]. ISSN 1438-7492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.202100115
- [18] ANGAMMANA, C J a S H JAYARAM. Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology. *IEEE Transactions on Industry Applications* [online]. 2011, **47**(3), 1109–1117 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0093-9994. Dostupné z: doi:10.1109/TIA.2011.2127431
- [19] SUN, Zaicheng, Joseph M. DEITZEL, Jeff KNOPF, Xing CHEN a John W. GILLESPIE. The effect of solvent dielectric properties on the collection of oriented electrospun fibers. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012, **125**(4), 2585–2594 [cit. 2022-04-25]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.35454
- [20] CHEN, Chen, Mahmut DIRICAN a Xiangwu ZHANG. Centrifugal spinning–high rate production of nanofibers. *Electrospinning: Nanofabrication and Applications* [online]. Elsevier, 2019, 321–338 [cit. 2022-04-07]. ISBN 978-0-323-51270-1. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-51270-1.00010-8
- [21] GUARINO, V., G. GENTILE, L. SORRENTINO a L. AMBROSIO. Polycaprolactone: Synthesis, properties, and applications. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* [online]. 2017 [cit. 2022-02-14]. Dostupné z: doi:10.1002/0471440264.pst658
- [22] LABET, Marianne a Wim THIELEMANS. Synthesis of polycaprolactone: a review. *Chemical Society Reviews* [online]. 2009, **38**(12) [cit. 2022-02-14]. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/b820162p

- [23] TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada CALABIA, Charles UGWU a Seiichi AIBA. Biodegradability of plastics. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2009, **10**(9), 3722–3742 [cit. 2022-03-11]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms10093722
- [24] Wikimedia Commons contributors. File:Polycaprolactone structure.png. *Wikimedia Commons* [online]. Wikimedia Commons, the free media repository, 2012 [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Polycaprolactone_structure.png&oldid=443036077
- [25] RANI, Grandhe U. a Suraj SHARMA. Biopolymers, bioplastics and biodegradability: An introduction. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* [online]. Elsevier, 2021 [cit. 2022-02-14]. ISBN 978-0-12-803581-8. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-820352-1.00131-0
- [26] HAJIALI, Faezeh, Saeid TAJBAKSHI a Akbar SHOJAEI. Fabrication and properties of polycaprolactone composites containing calcium phosphate-based ceramics and bioactive glasses in bone tissue engineering: A review. *Polymer Reviews* [online]. 2017, **58**(1), 164–207 [cit. 2022-03-11]. ISSN 1558-3724. Dostupné z: doi:10.1080/15583724.2017.1332640
- [27] Caprolactone. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-02-13]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Caprolactone>
- [28] FERNÁNDEZ, Jorge, Agustin ETXEBERRIA a Jose-Ramon SARASUA. Synthesis, structure and properties of poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) statistical copolymers. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2012, **9**, 100–112 [cit. 2022-04-26]. ISSN 1751-6161. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2012.01.003
- [29] AVÉROUS, L. Polylactic acid: Synthesis, properties and applications. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* [online]. Elsevier, 2008, 433–450 [cit. 2022-03-14]. ISBN 978-0-08-45316-3. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-045316-3.00021-1

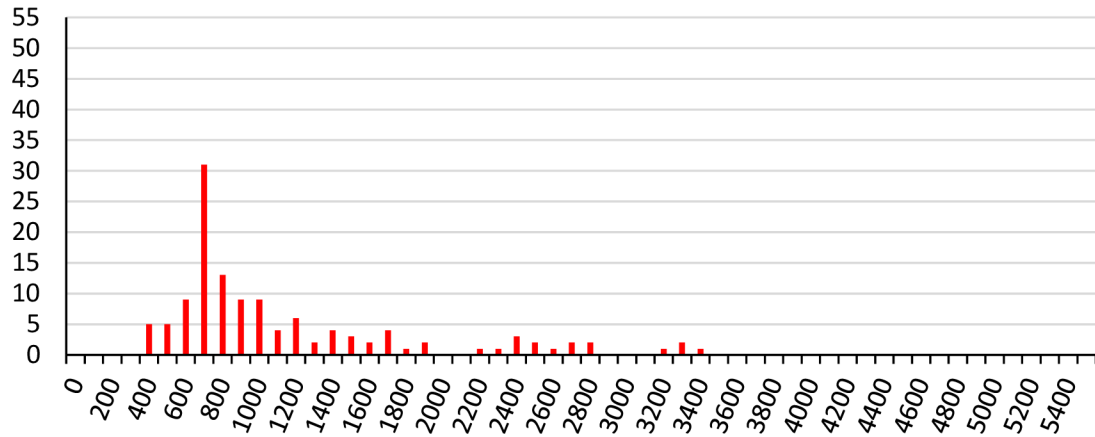
- [30] Wikimedia Commons contributors. File:Polylactid sceletal.svg. In: *Wikimedia Commons* [online]. Wikimedia Commons, the free media repository, 2016 [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Polylactid_sceletal.svg&oldid=488717783
- [31] Lactic acid. *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation [cit. 2022-03-14]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Lactic_acid
- [32] Wikimedia Commons contributors. File:Lactide.png. In: *Wikimedia Commons* [online]. Wikimedia Commons, the free media repository, 2009 [cit. 2022-03-13]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Polycaprolactone_structure.png&oldid=443036077
- [33] MIKES, Petr, Jana HORAKOVA, Ales SAMAN, Lucie VEJSADOVA, Paul TOPHAM, Winita PUNYODOM, Manita DUMKLANG a Vera JENCOVA. Comparison and characterization of different polyester nano/micro fibres for use in tissue engineering applications. *Journal of Industrial Textiles* [online]. 2021, **50**(6), 870–890 [cit. 2022-04-27]. ISSN 1528-0837. Dostupné z: doi:10.1177/1528083719848155
- [34] TAN, Yu Jun, Wai Yee YEONG, Xipeng TAN, Jia AN, Kerm Sin CHIAN a Kah Fai LEONG. Characterization, mechanical behavior and in vitro evaluation of a melt-drawn scaffold for esophageal tissue engineering. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* [online]. 2016, **57**, 246–259 [cit. 2022-04-27]. ISSN 1751-6161. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmbbm.2015.12.015
- [35] LIN, Genevieve, Sin Nee SONG, Yee Shan WONG, Lay Poh TAN, Kim Yeow YONG, Juliana JASMEN a Jian Xiang DONG. Fabrication and characterization of electrospun nano to microfiber made of poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone). *Solid State Phenomena* [online]. 2012, **185**, 122–125 [cit. 2022-04-27]. ISSN 1662-9779. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.185.122

- [36] THAPSUKHON, Boontharika, Napaphat THADAVIRUL, Pitt SUPAPHOL, Puttinan MEEPOWPAN, Robert MOLLOY a Winita PUNYODOM. Effects of copolymer microstructure on the properties of electrospun poly(L-lactide-co- ϵ -caprolactone) absorbable nerve guide tubes. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2013, **130**, 4357–4366 [cit. 2022-04-27]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.39675
- [37] REY-VINOLAS, Sergi, Oscar CASTAÑO, Leonardo RUIZ-MACARRILLA, Xavier LLORENS, José M. MORA, Elisabeth ENGEL, Miguel A. MATEOS-TIMONEDA a Benedetto MARELLI. Development of a novel automatable fabrication method based on electrospinning co electro spraying for rotator cuff augmentation patches. *PLOS ONE* [online]. 2019, **14**(11) [cit. 2022-04-27]. ISSN 1932-6203. Dostupné z: doi:10.1371/journal.pone.0224661
- [38] Solvent Miscibility Table. *Merck* [online]. Německo: Merck [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/purification/solvent-miscibility-table>
- [39] Formic acid. *PubChem* [online]. Bethesda, USA: National Center for Biotechnology Information, 2004 [cit. 2022-05-02]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Formic-acid>
- [40] List of dielectric constants. In: *VEGA* [online]. Německo: VEGA Grieshaber [cit. 2022-05-13]. Dostupné z: https://www.vega.com/-/media/pdf-files/list_of_dielectric_constants_en.pdf
- [41] Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis. In: *DataPhysics Instruments* [online]. Německo: DataPhysics Instruments [cit. 2022-05-13]. Dostupné z: <https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/Surface-Tensions-Energies.pdf>
- [42] JASPER, Joseph J. The surface tension of pure liquid compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* [online]. 1972, **1**(4), 841–1010 [cit. 2022-05-13]. ISSN 0047-2689. Dostupné z: doi:10.1063/1.3253106

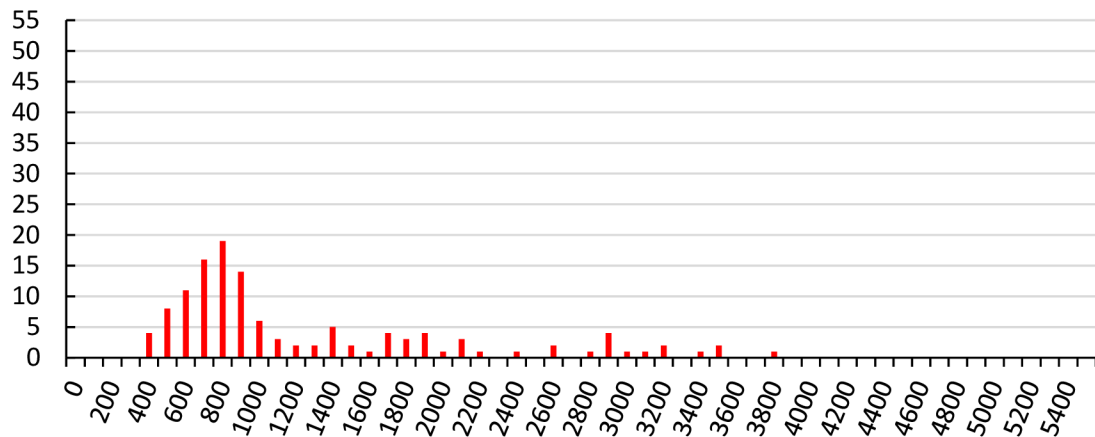
- [43] L. MUROV, Steven. Properties of solvents used in organic chemistry. *Home Page of Dr. Steven L. Murov* [online]. [cit. 2022-05-13]. Dostupné z: <http://murov.info/orgsolvents.htm>
- [44] Viscosity, surface tension, specific density and molecular weight of selected liquids. *Accu Dyne Test* [online]. Claremont, USA: Diversified Enterprises [cit. 2022-05-13]. Dostupné z: https://www.accudynetest.com/visc-table.html?sortby=sort_centipoise%20DESC
- [45] GIBSON, L.T., B.G. COOKSEY, D. LITTLEJOHN a N.H. TENNENT. Determination of experimental diffusion coefficients of acetic acid and formic acid vapours in air using a passive sampler. *Analytica Chimica Acta* [online]. 1997, **341**(1), 1–10 [cit. 2022-05-12]. ISSN 0003-2670. Dostupné z: doi:10.1016/S0003-2670(96)00566-1
- [46] WATTS, Harry. Temperature dependence of the diffusion of carbon tetrachloride, chloroform, and methylene chloride vapors in air by a rate of evaporation method. *Canadian Journal of Chemistry*. 1971, **49**(67), 67–73. ISSN 0008-4042.
- [47] IR Spectrum Table & Chart. *Merck* [online]. Německo: Merck [cit. 2022-05-10]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>
- [48] LAVIELLE, Nicolas, Ana-Maria POPA, Matthijs DE GEUS, Anne HÉBRAUD, Guy SCHLATTER, Linda THÖNY-MEYER a René M. ROSSI. Controlled formation of poly(ϵ -caprolactone) ultrathin electrospun nanofibers in a hydrolytic degradation-assisted process. *European Polymer Journal* [online]. 2013, **49**(6), 1331-1336 [cit. 2022-05-12]. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.02.038
- [49] VAN DER SCHUEREN, Lien, Bert DE SCHOENMAKER, Özlem I. KALAOGLU a Karen DE CLERCK. An alternative solvent system for the steady state electrospinning of polycaprolactone. *European Polymer Journal* [online]. 2011, **47**(6), 1256–1263 [cit. 2022-05-12]. ISSN 0014-3057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.02.025

Přílohy

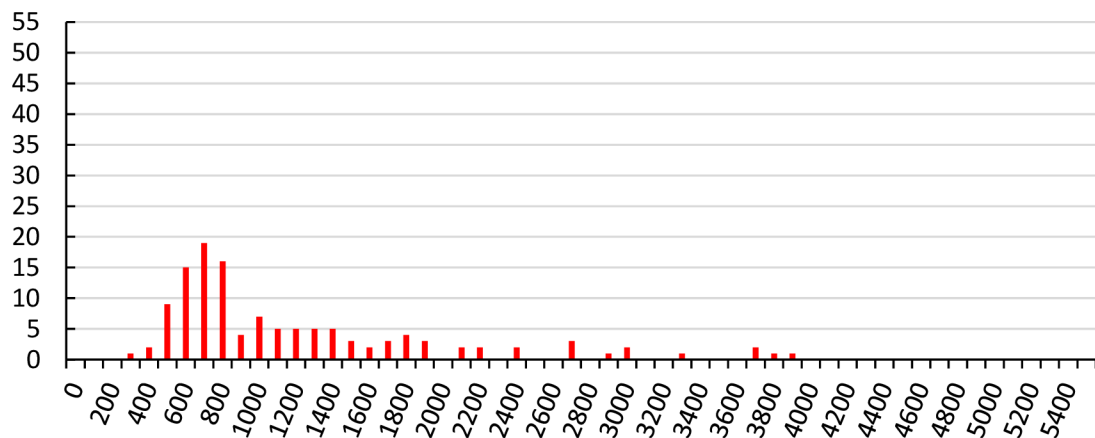
Příloha A: Histogramy průměrů vláken pro 50% a 20% RH



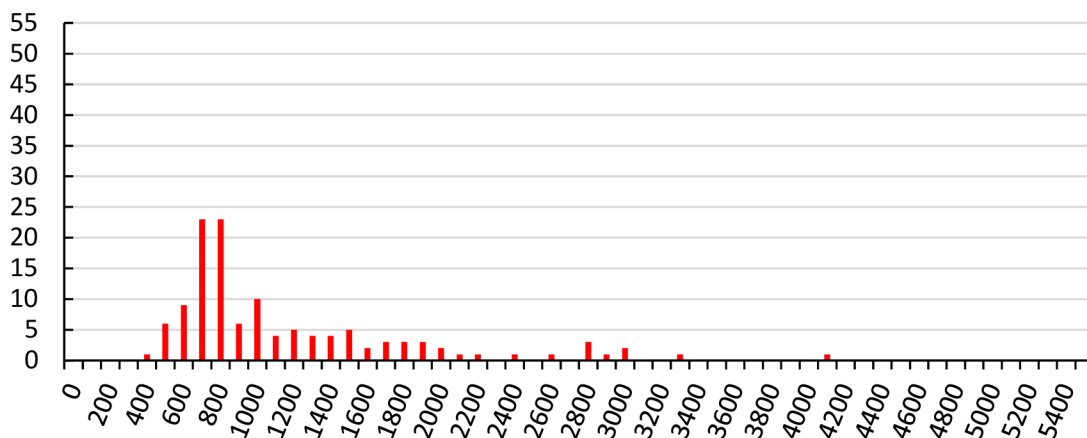
A. 1: Histogram průměrů vláken vyrobených z rozpouštědlového systému 82 při 50% RH



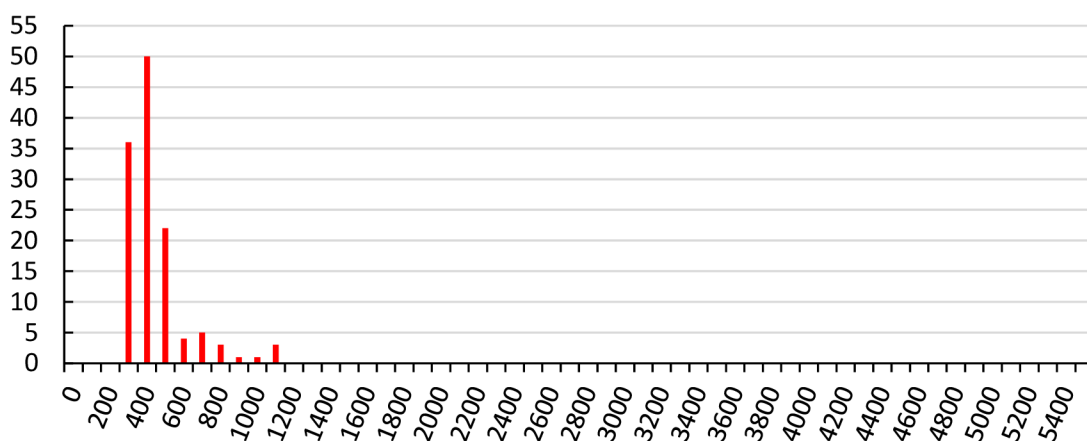
A. 2: Histogram průměrů vláken vyrobených z rozpouštědlového systému 82 při 20% RH



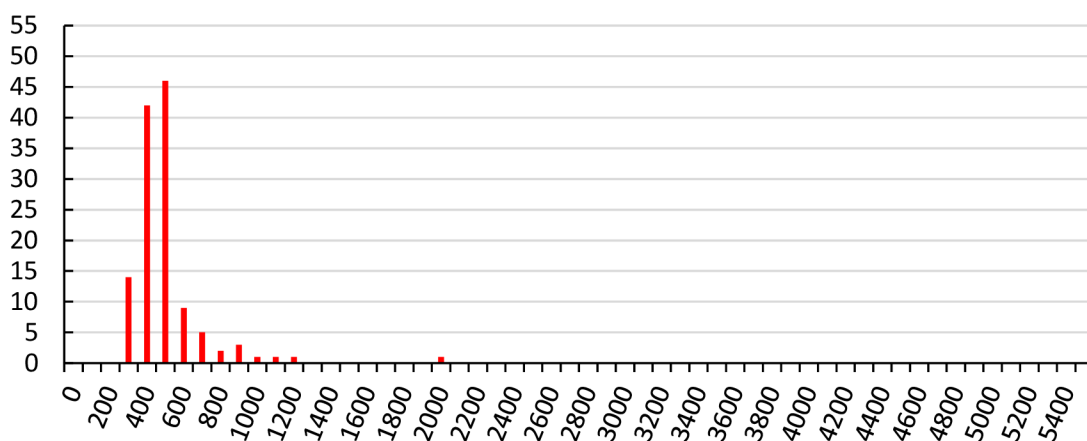
A. 3: Histogram průměrů vláken vyrobených z rozpouštědlového systému 91 při 50% RH



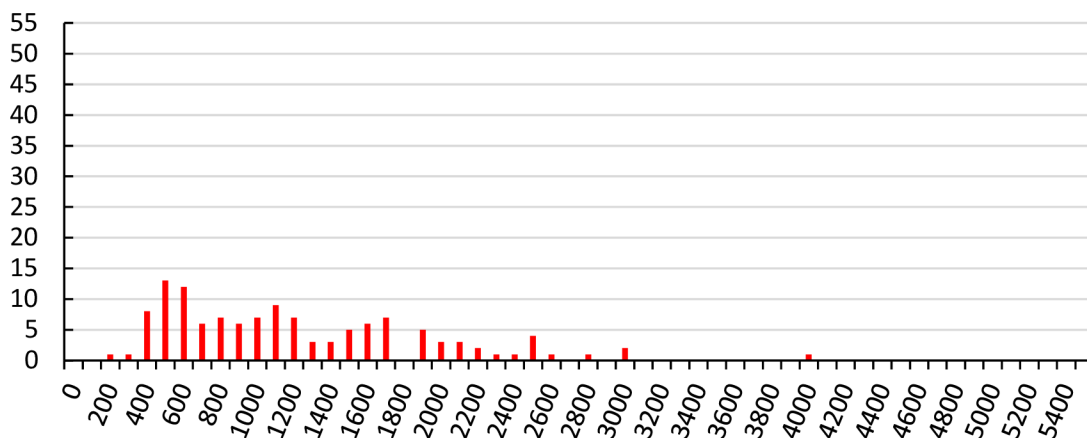
A. 4: Histogram průměrů vláken vyrobených z rozpouštědlového systému 91 při 20% RH



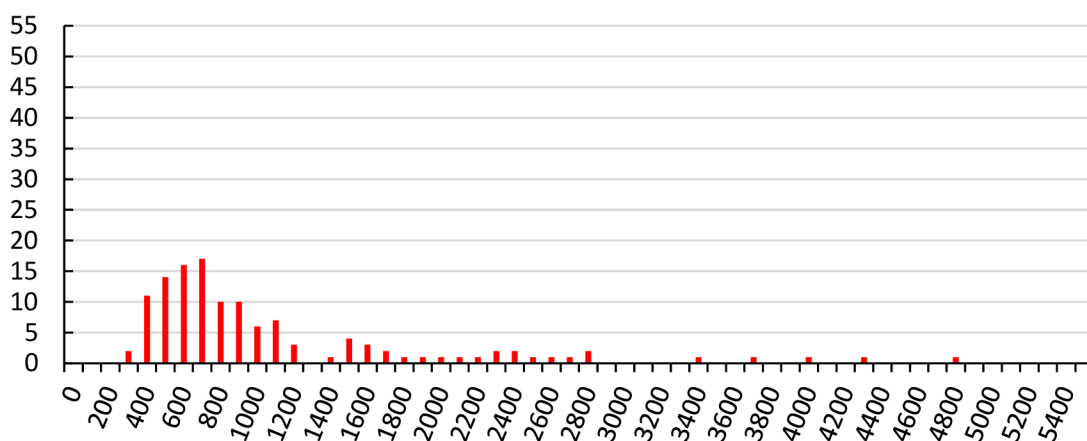
A. 5: Histogram průměrů vláken vyrobených z rozpouštědlového systému 111 při 50% RH



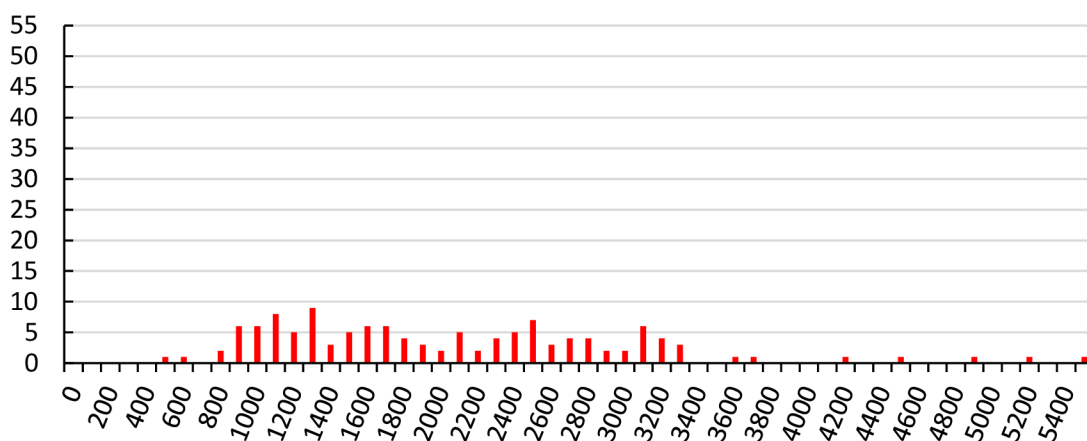
A. 6: Histogram průměrů vláken vyrobených z rozpouštědlového systému 111 při 20% RH



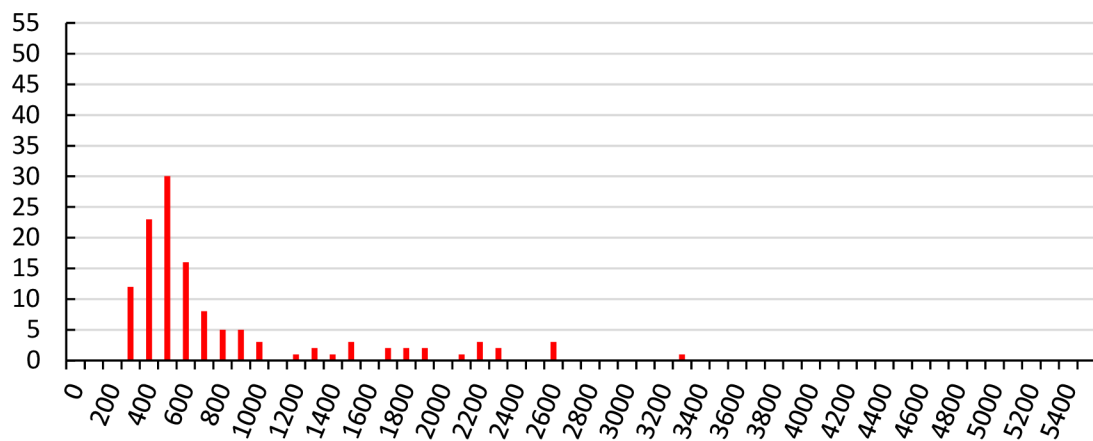
A. 7: Histogram průměrů vláken vyrobených z rozpouštědlového systému 811 při 50% RH



A. 8: Histogram průměrů vláken vyrobených z rozpouštědlového systému 811 při 20% RH

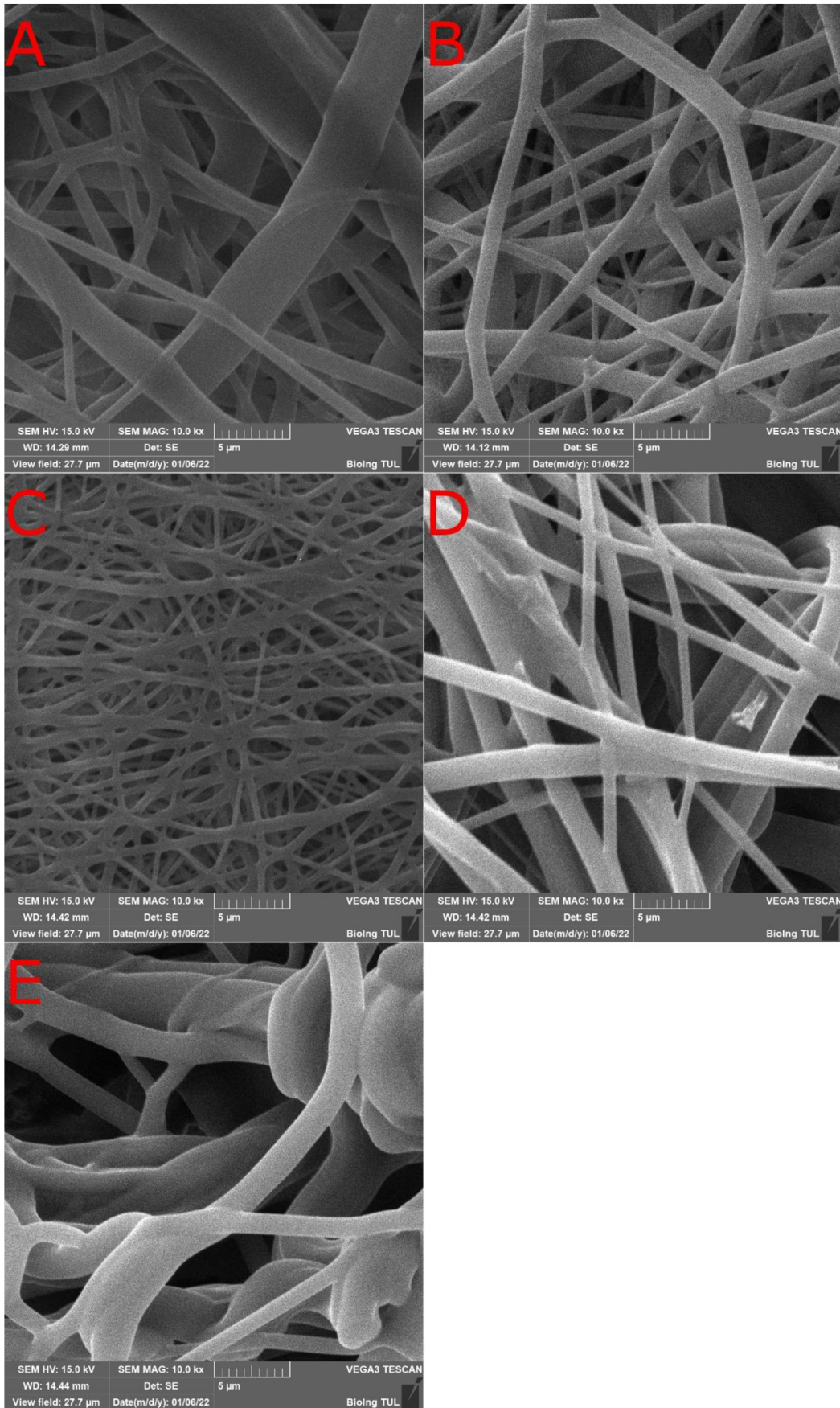


A. 9: Histogram průměrů vláken vyrobených z rozpouštědlového systému 73v při 50% RH

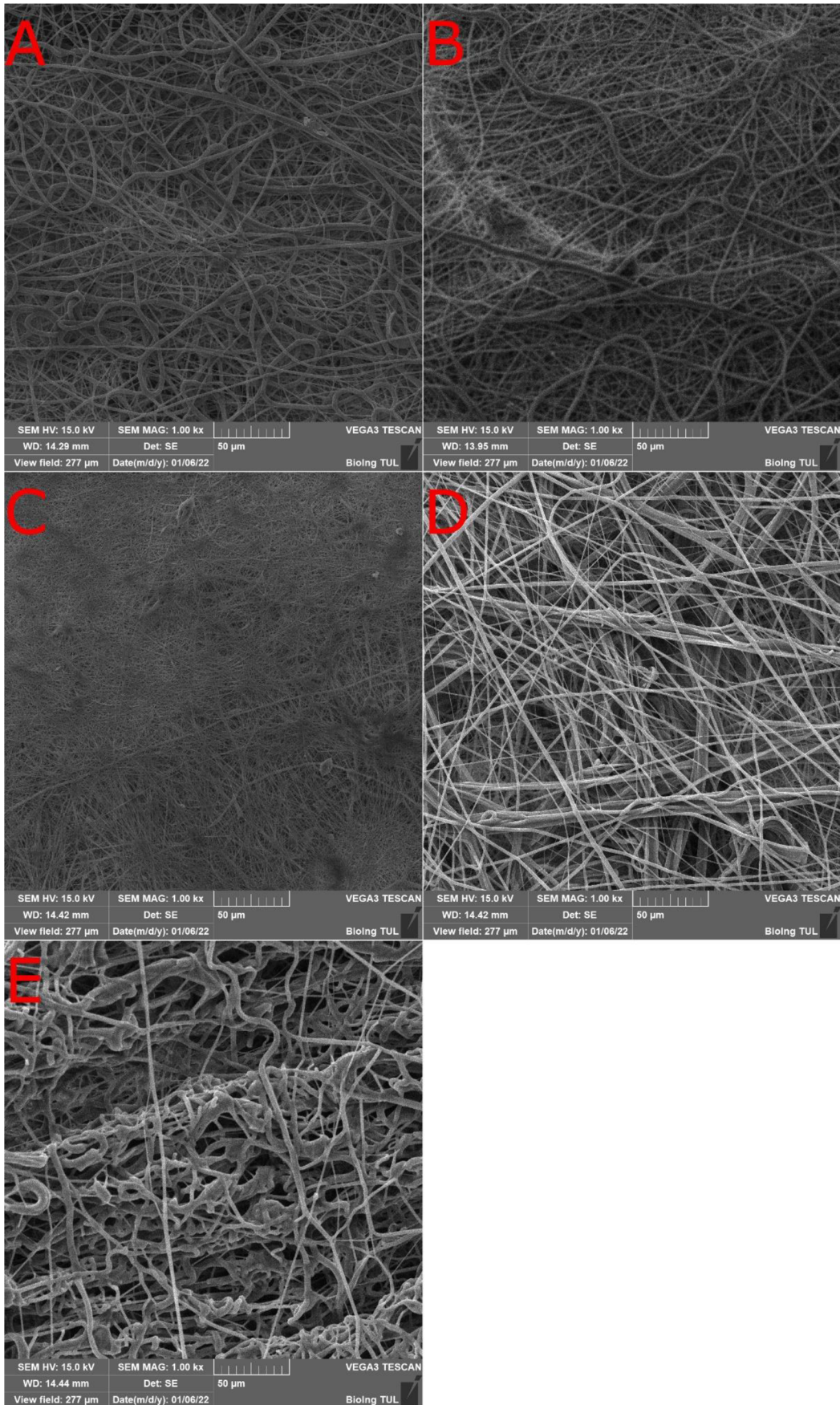


A. 10: Histogram průměrů vláken vyrobených z rozpouštědlového systému 73v při 20% RH

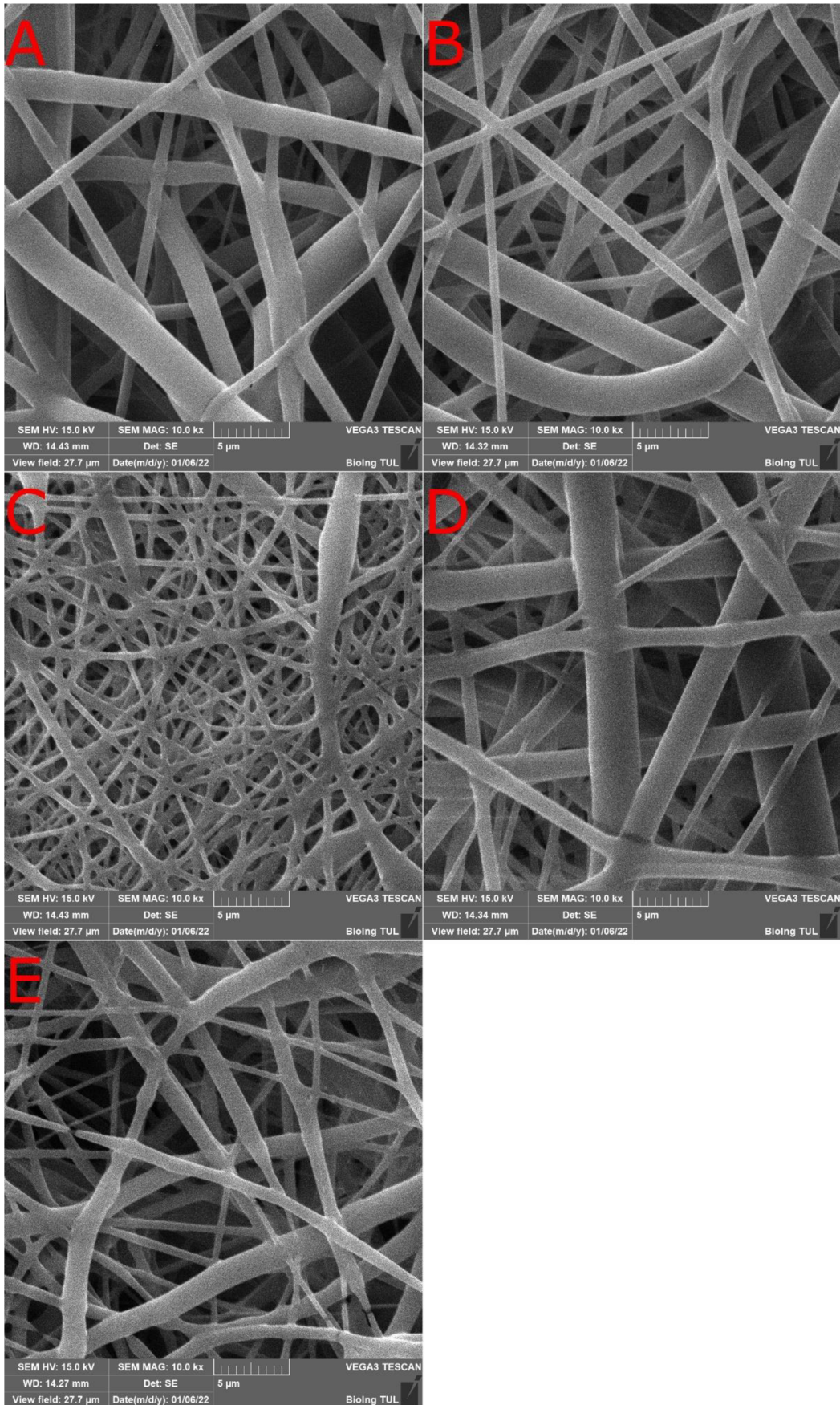
Příloha B: Snímky vláken ze SEM pro 50% a 20% RH



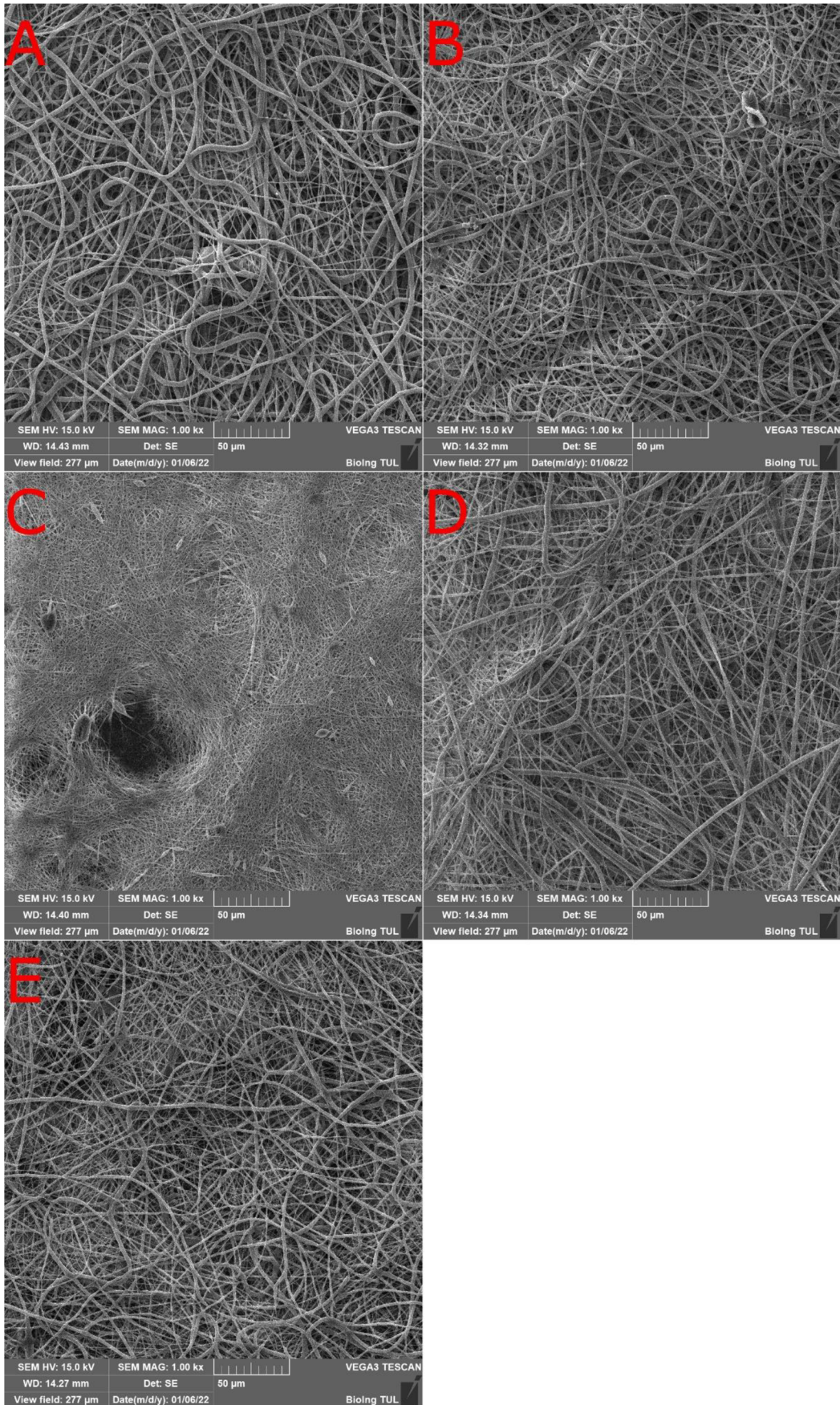
B. 1: Snímky vláken z rozpouštědlových systémů (A) 82, (B) 91, (C) 111, (D) 811, (E) 73v pro 50% RH při zvětšení 10000 \times



B. 2: Snímky vláken z rozpouštědlových systémů (A) 82, (B) 91, (C) 111, (D) 811, (E) 73v pro 50% RH při zvětšení 1000×

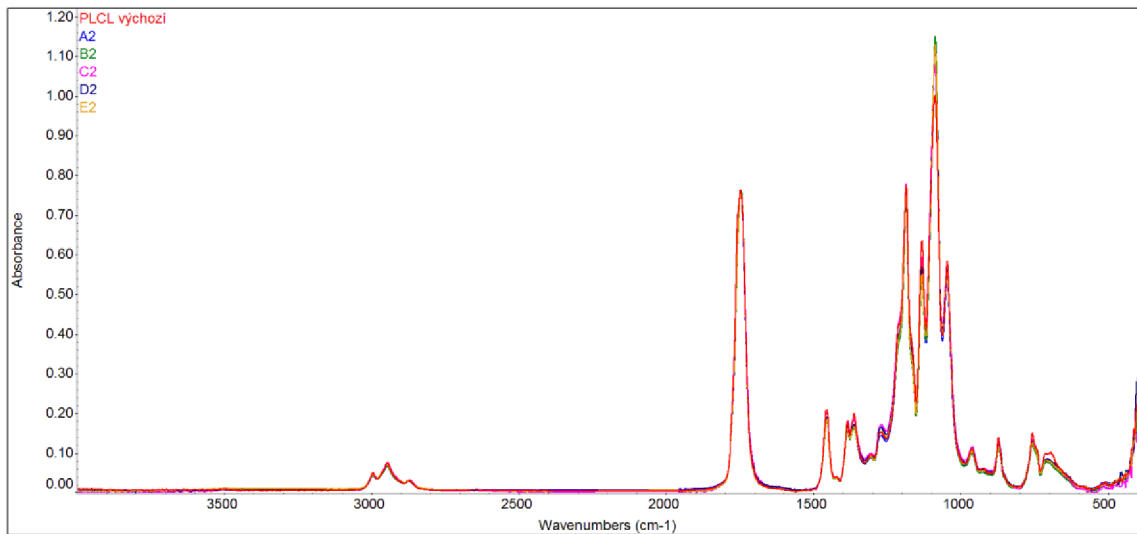


B. 3: Snímky vláken z rozpouštědlových systémů (A) 82, (B) 91, (C) 111, (D) 811, (E) 73v pro 20% RH při zvětšení 10000×

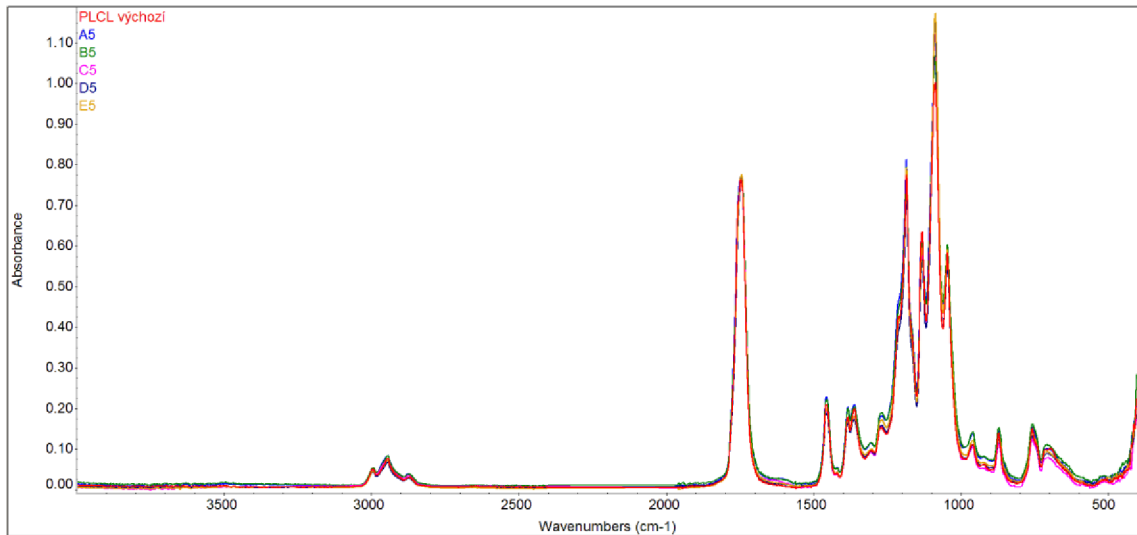


B. 4: Snímky vláken z rozpouštědlových systémů (A) 82, (B) 91, (C) 111, (D) 811, (E) 73v pro 20% RH při zvětšení 1000×

Příloha C: Charakterizace vláken analýzou FTIR

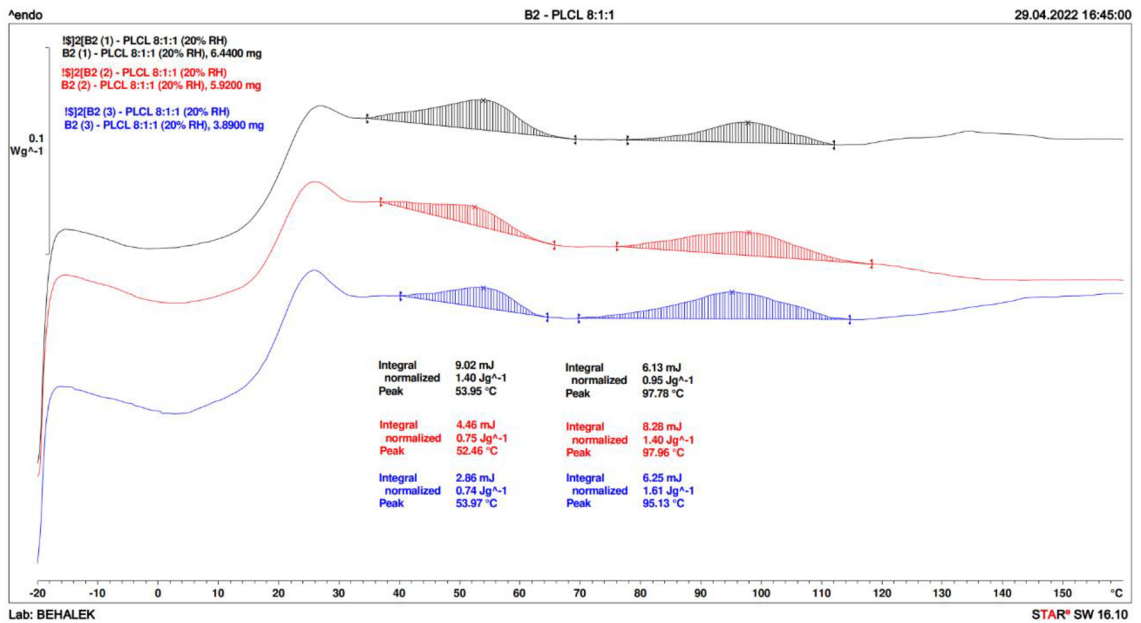


C. 1: Celé výsledky analýzy FTIR (závislosti absorbance vzorku na vlnovém čísle) pro 20% RH. Výchozí granule jsou označeny jako „PLCL výchozí“ a A2, B2, C2, D2, E2 pak postupně značí vlákna z rozpouštědlových systémů 111, 811, 82, 91 a 73v. Vzorky z novějšího zařízení Nanospider™.

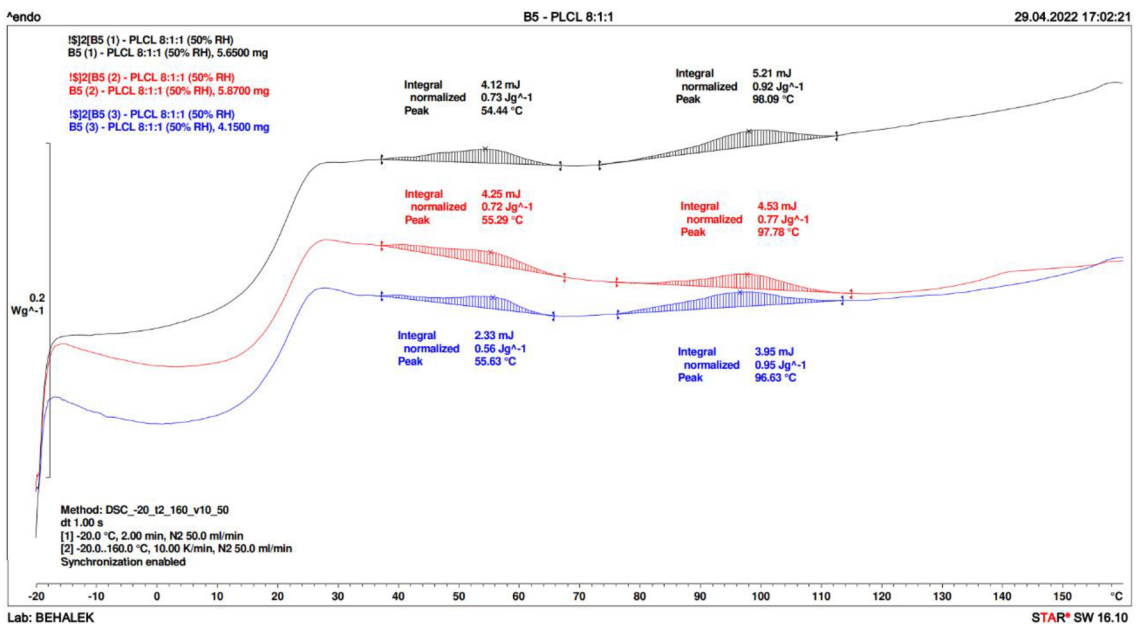


C. 2: Celé výsledky analýzy FTIR (závislosti absorbance vzorku na vlnovém čísle) pro 50% RH. Výchozí granule jsou označeny jako „PLCL výchozí“ a A5, B5, C5, D5, E5 pak postupně značí vlákna z rozpouštědlových systémů 111, 811, 82, 91 a 73v. Vzorky z novějšího zařízení Nanospider™.

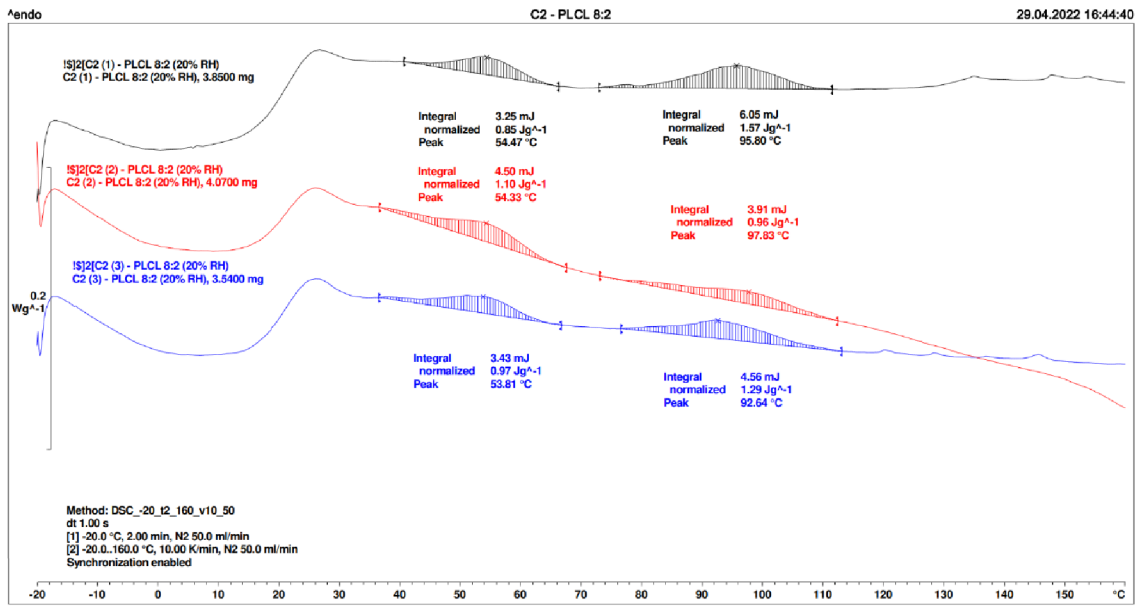
Příloha D: Charakterizace vláken analýzou DSC



D. 1: Výsledek analýzy DSC pro vlákna PLCL připravená při 20% RH z rozpouštědlové směsi 811 na největším zařízení Nanospider™. Pruhované jsou zvýrazněny oblasti peaků, ze kterých byla integrací počítána entalpie.

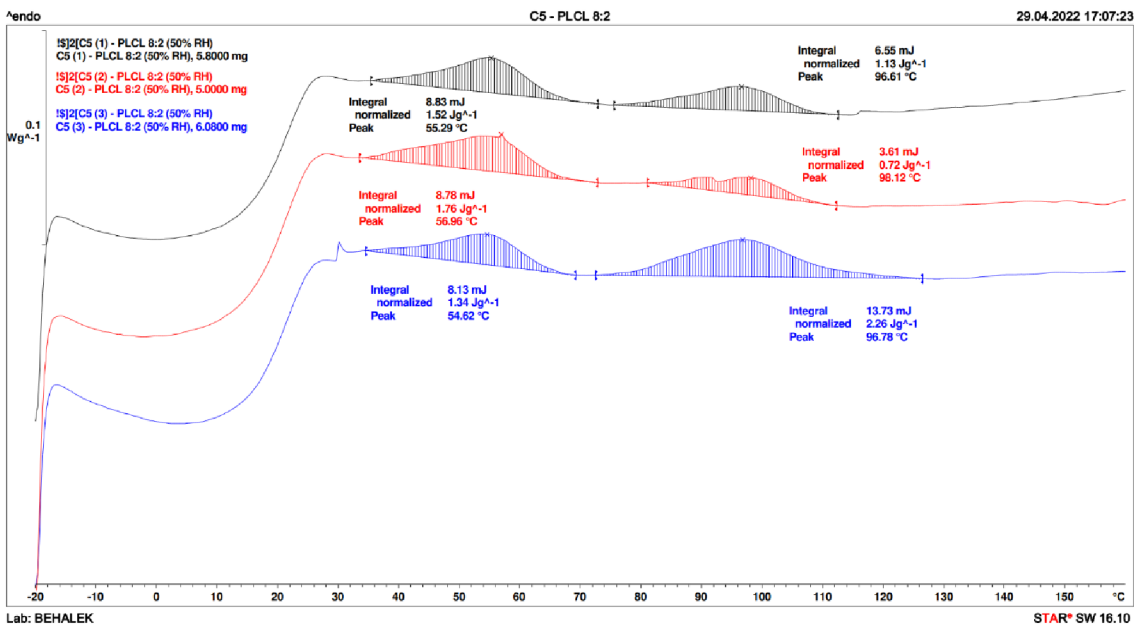


D. 2: Výsledek analýzy DSC pro vlákna PLCL připravená při 50% RH z rozpouštědlové směsi 811 na největším zařízení Nanospider™. Pruhované jsou zvýrazněny oblasti peaků, ze kterých byla integrací počítána entalpie.



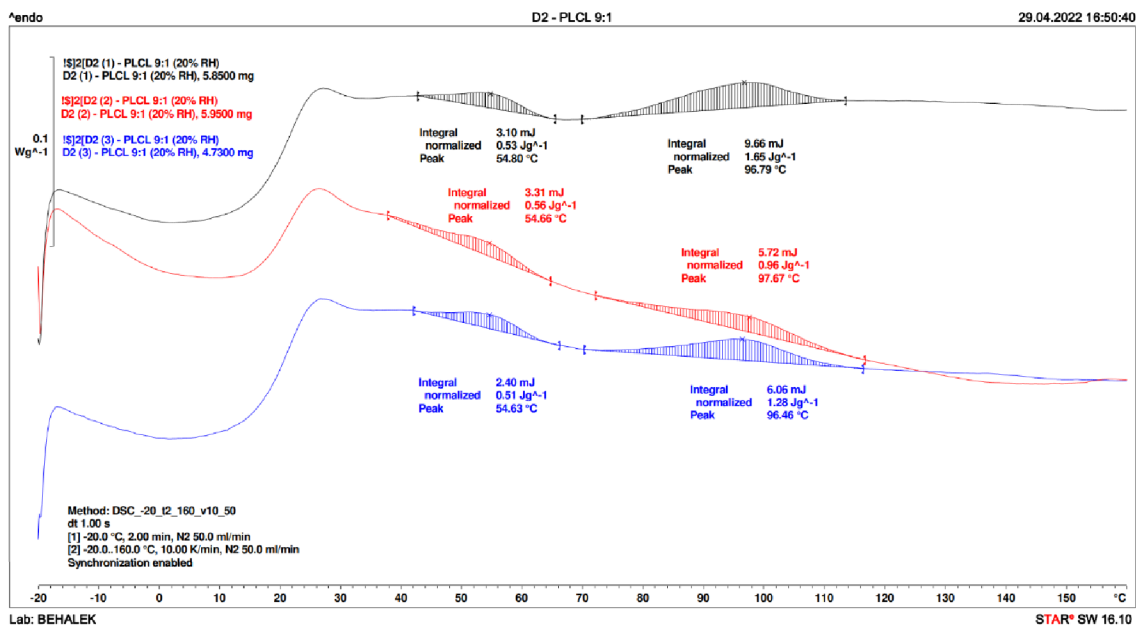
Lab: BEHALEK STAR® SW 16.10

D. 3: Výsledek analýzy DSC pro vlákna PLCL připravená při 20% RH z rozpouštědlové směsi 82 na největším zařízení Nanospider™. Pruhované jsou zvýrazněny oblasti peaků, ze kterých byla integrací počítána entalpie.

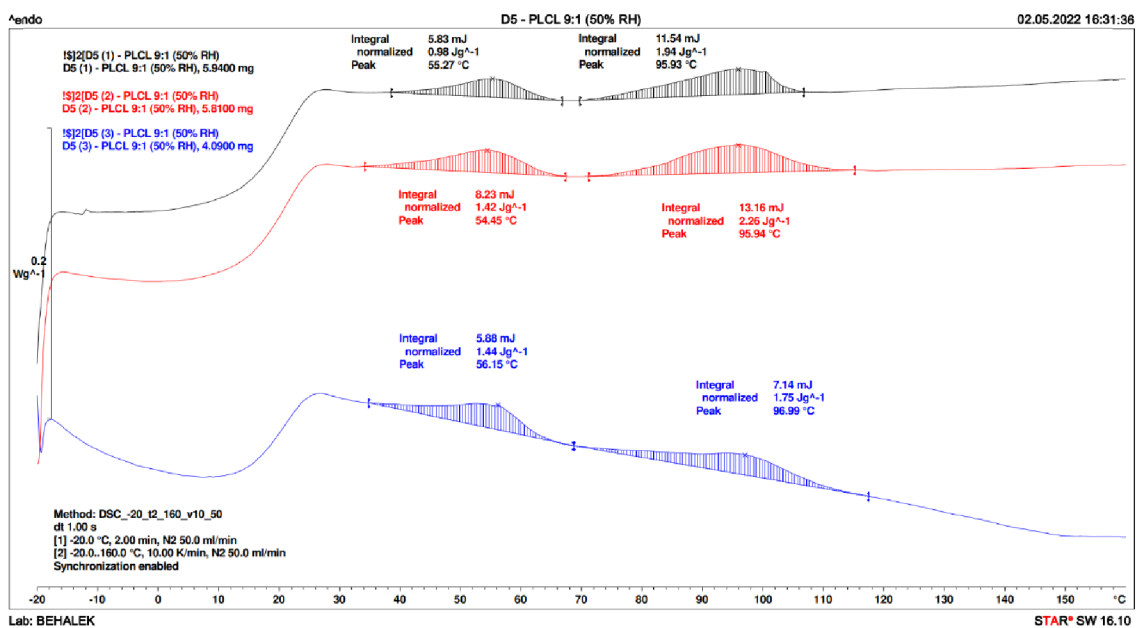


Lab: BEHALEK STAR® SW 16.10

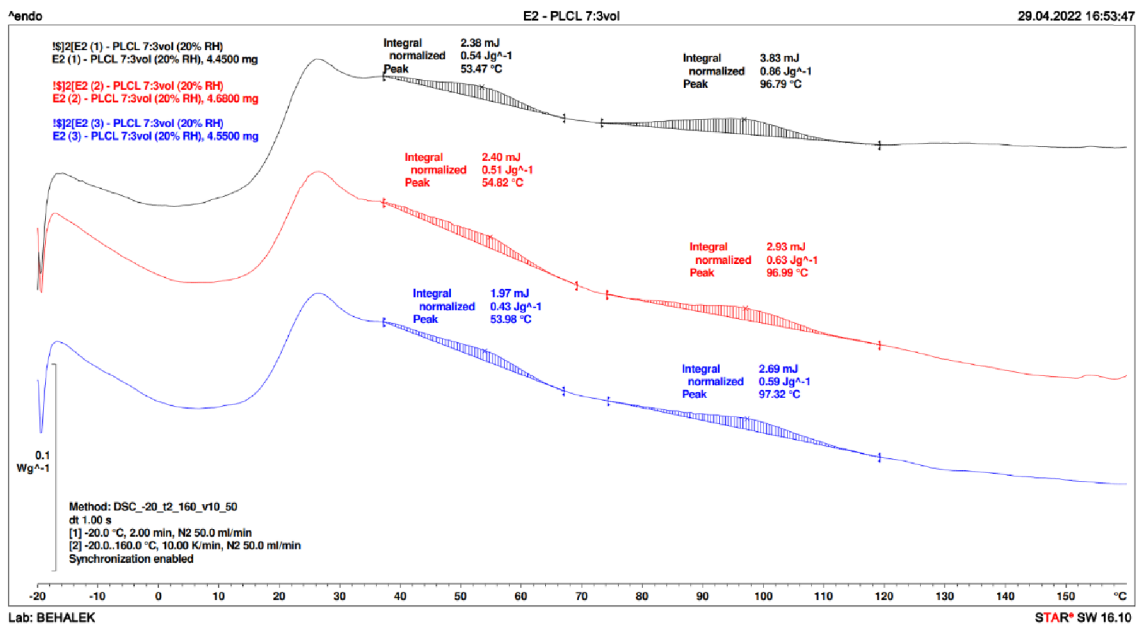
D. 4: Výsledek analýzy DSC pro vlákna PLCL připravená při 50% RH z rozpouštědlové směsi 82 na největším zařízení Nanospider™. Pruhované jsou zvýrazněny oblasti peaků, ze kterých byla integrací počítána entalpie.



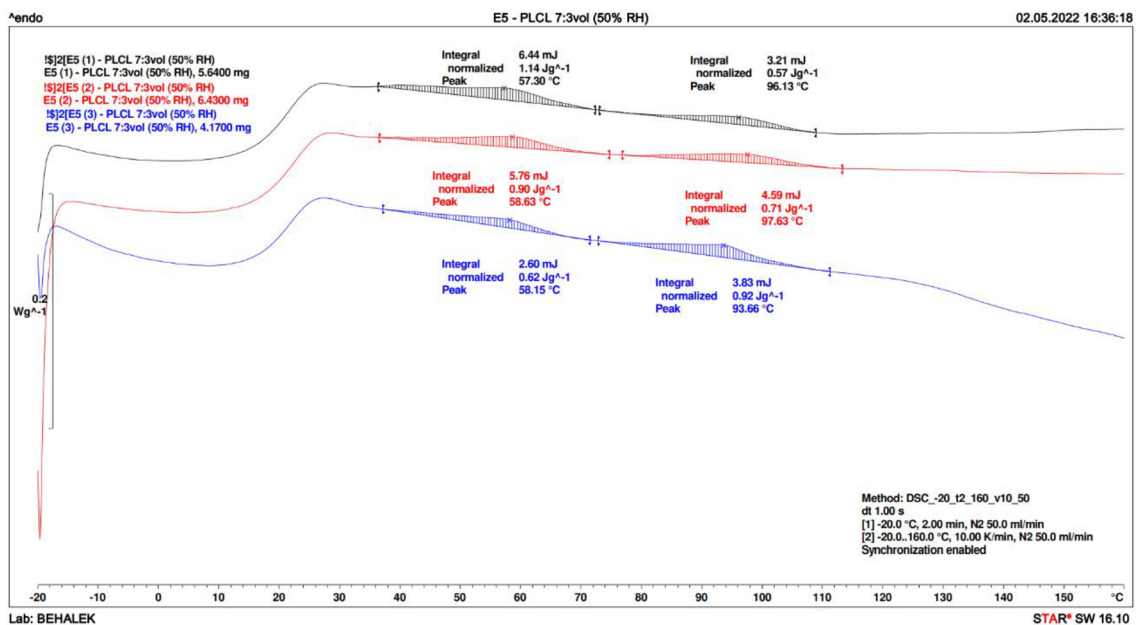
D. 5: Výsledek analýzy DSC pro vlákna PLCL připravená při 20% RH z rozpouštědlové směsi 91 na největším zařízení Nanospider™. Pruhovaně jsou zvýrazněny oblasti peaků, ze kterých byla integrací počítána entalpie.



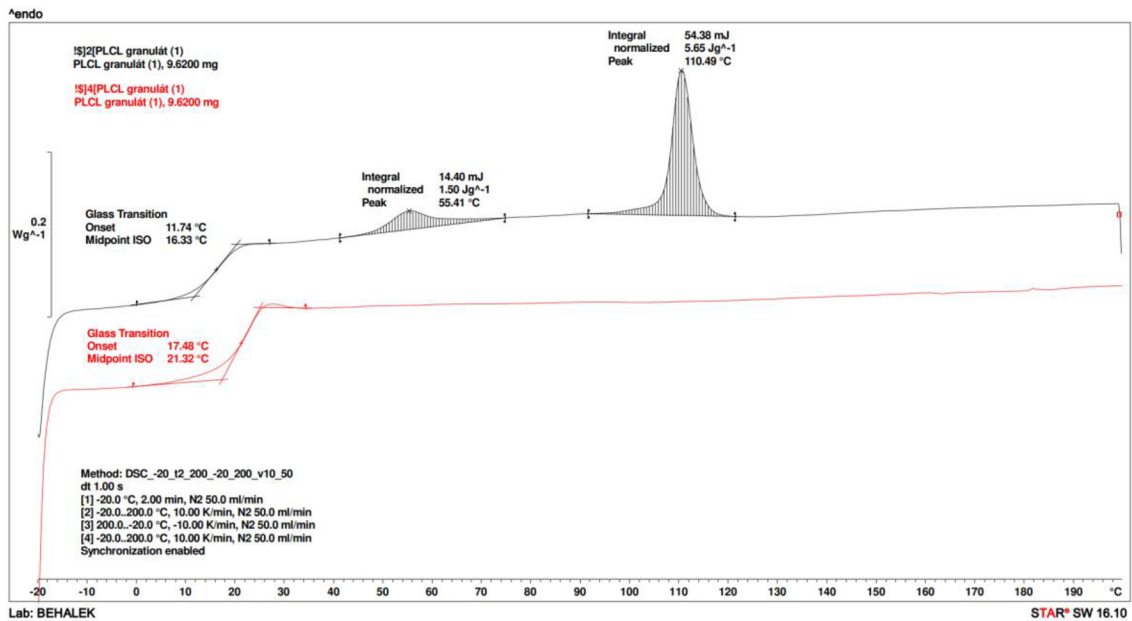
D. 6: Výsledek analýzy DSC pro vlákna PLCL připravená při 50% RH z rozpouštědlové směsi 91 na největším zařízení Nanospider™. Pruhovaně jsou zvýrazněny oblasti peaků, ze kterých byla integrací počítána entalpie.



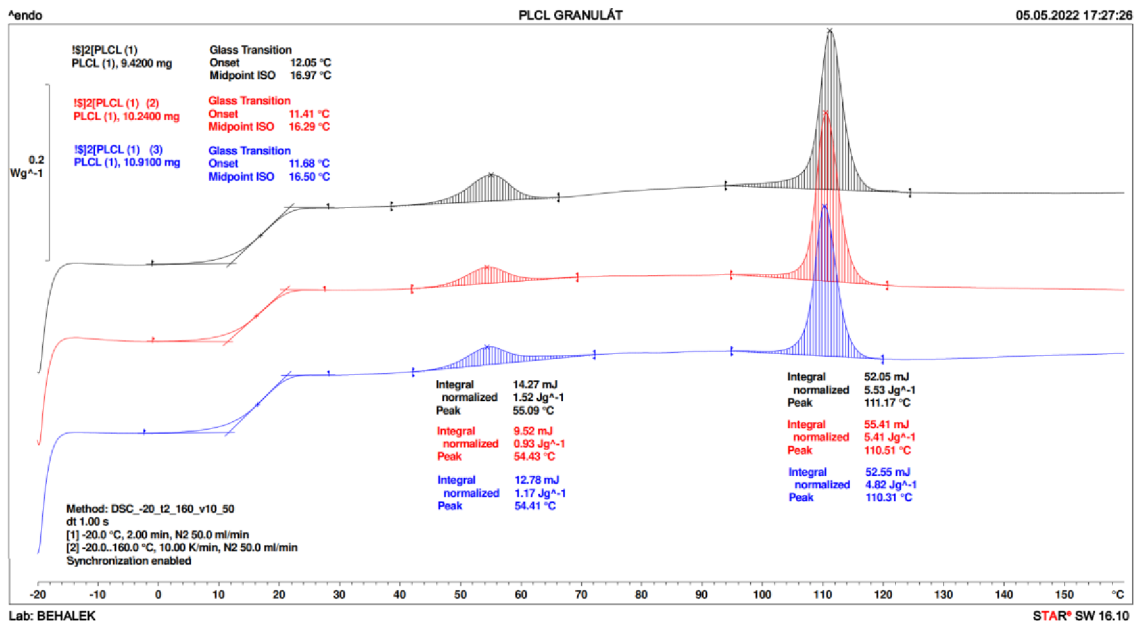
D. 7: Výsledek analýzy DSC pro vlákna PLCL připravená při 20% RH z rozpouštědlové směsi 73v na největším zařízení Nanospider™. Pruhovaně jsou zvýrazněny oblasti peaků, ze kterých byla integrací počítána entalpie.



D. 8: Výsledek analýzy DSC pro vlákna PLCL připravená při 50% RH z rozpouštědlové směsi 73v na největším zařízení Nanospider™. Pruhovaně jsou zvýrazněny oblasti peaků, ze kterých byla integrací počítána entalpie.



D. 9: Výsledek analýzy DSC pro první a druhý ohřev granulí PLCL. Průběh druhého ohřevu nemá žádné peaky, granule PLCL tedy nevykazují krystalizaci při jejich chlazení po prvním ohřevu.



D. 10: Výsledek analýzy DSC pro granule PLCL. Je vidět, že se entalpie stejných peaků mezi sebou poměrně liší, což může znamenat nehomogenitu komonomerů v řetězci v rámci vzorků granulí PLCL.